УДК 541.451.03/04—165

Гильдерман В. К., Пальгуев С. Ф. **Высокотемпературная кислородопроницаемость оксидов.** Механизм и методы определения. Екатеринбург: УИФ «Наука», 1995.
ISBN 5-02-007367-9.

Монография посвящена кислородопроницаемости твердых оксидных кислородпроводящих электролитов и оксидных электронных проводников при высоких температурах. Обсуждены различные механизмы данного явления в высокотемпературных оксидах. Рассмотрены методы определения констант кислородопроницаемости оксидов. Даны соотношения для ее вычисления в широком интервале парциальных давлений кислорода и температур, а также формулы, связывающие константы кислородопроницаемости с другими параметрами твердых электролитов (электронной проводимостью *n*- и *p*-типа, кислородно-ионной проводимостью, параметрами переноса).

Книга предназначена для широкого круга исследователей, занимающихся разработкой высокотемпературных оксидных твердых электролитов, коммутационных и электродных материалов, их применением в различных электрохимических устройствах и созданием приборов для бестокового получения кислорода.

ФЕДЕРАЛЬНАЯ ЦЕЛЕВАЯ ПРОГРАММА
КНИГОИЗДАНИЯ РОССИИ

Ответственный редактор
канд. хим. наук **А. Д. Неуймин**

Рецензент **Е. И. Бурмакин**

ISBN 5-02-007367-9

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все большее внимание уделяется электрохимическим устройствам, работающим в различных интервалах температур и активностей кислорода: твердоэлектролитным топливным элементам, кислородным датчикам, твердоэлектролитным электролизерам для получения кислорода и водорода из паров воды, кислородным насосам и др. Расширение и конкретизация областей применения электрохимических устройств с кислородпроводящим твердым электролитом сдерживаются либо недостаточной изученностью необходимых материалов, либо их отсутствием.

Наиболее слабоизученным свойством твердых электролитов, коммутационных и электродных материалов является их кислородопроницаемость в окислительных и восстановительных средах в широком интервале температур, которая во многих случаях определяет температурный и окислительно-восстановительный пределы возможности их использования. Электролит должен иметь высокую кислородно-ионную проводимость в широком интервале P_{O_2} при высоких температурах и нулевую кислородопроницаемость при этих условиях, т. е. поток кислорода через электролит должен быть значительно меньше снимаемого с него или подводимого к нему эквивалентного электрического тока. Материал кислородного электрода должен обладать высокой электронной проводимостью в окислительных атмосферах и иметь большую проницаемость по отношению к кислороду, чтобы обеспечить значительно больший его поток, чем требуется для электрохимического процесса. Последнее можно достичь либо большой газопроницаемостью электрода, что зависит от технологии его изготовления, либо большой кислородопроницаемостью материала.

Материал для последовательного электрического соединения элементов в батарею должен иметь хорошую электронную проводимость в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода и малую, в лучшем случае нулевую, кислородопроницаемость, поскольку поток кислорода, проникающий через материал, не должен существенно сказываться на работе электрохимического устройства.

В первой главе рассмотрены механизмы кислородопроницаемости твердых оксидных электролитов и оксидных электронных

проводников, дана дефектность таких оксидов при высоких температурах в широком интервале химических потенциалов кислорода. Приведены соотношения для вычисления потока кислорода через оксидные мембраны в зависимости от давления кислорода в газовой фазе и температуры. Вторая глава содержит описание различных способов определения констант кислородопроницаемости твердых электролитов и электронных проводников (схемы конструкции ячеек и методы регистрации потоков кислорода через мембрану). В третьей главе приведены соотношения, связывающие константы кислородопроницаемости с другими параметрами твердого электролита (электронной проводимостью n- и p-типа, кислородно-ионной проводимостью, параметрами переноса P_-- и P_+-типа), а также рассмотрены методы их определения и вычисления.

Глава 1

МЕХАНИЗМ КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ ТВЕРДЫХ ОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПРОВОДНИКОВ

1.1. ТЕОРИЯ ПЕРЕНОСА НЕМЕТАЛЛА В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Впервые перенос неметалла через слой продукта реакции (окалину) был рассмотрен Вагнером в теории взаимодействия металла в атмосфере неметалла [1]. Этот процесс объяснен наличием в продукте взаимодействия ионной проводимости по неметаллу и электронной проводимости. Получено выражение для константы взаимодействия неметалла с металлом при перепаде химического потенциала неметалла с разных сторон образующейся пленки при валентности металла Z_1, неметалла Z_2 и заряда электронов, равных единице:

$$K=\frac{(t_к+t_а)\, t_e\cdot\sigma}{F} E_0(B); \quad (1.1)$$

$$E_0(B)=\frac{\mu_x^a-\mu_x^i}{|Z_а|}, \quad (1.2)$$

где $t_к$, $t_а$ t_e — числа переноса катионов, анионов и электронов; σ — удельная электропроводность; μ_x^a μ_x^i — химический потенциал неметалла с внешней и с внутренней стороны продукта реакции соответственно (на границе с металлом); F — число Фарадея.

В работе [2] соотношение (1.1) было конкретизировано Вагнером в зависимости от ионных и электронных составляющих в продукте реакции, а также от химического потенциала неметалла в газовой фазе.

Для преимущественно электронной проводимости получено следующее соотношение:

$$К=\frac{\sigma_{ион}}{F}\frac{1}{|Z_к|}(\mu_{Me}^i-\mu_{Me}^a)=\frac{\sigma_{ион}}{F}\frac{1}{|Z_а|}\times$$

$$\times(\mu_x^a-\mu_x^i)=\frac{\sigma_{ион}}{F}\frac{RT}{|Z_а|}\ln\frac{P_x^a}{P_x^i}. \quad (1.3)$$

При $\sigma_{ион} = \sigma_{ион}(P_x = 1) P^{1/\nu}$ (ν — целое число, P — давление неметалла в газовой фазе) соотношение (1.3) переходит в следующее:

$$K = \frac{\sigma_{ион}(P_x = 1)}{F} \frac{\nu RT}{|Z_a|} \left(\sqrt[\nu]{P_x^a} - \sqrt[\nu]{P_x^i} \right), \qquad (1.4)$$

а при $\sigma_{ион} = \sigma_{иом}(P_x = 1) P^{-1/\nu}$ соотношение (1.3) принимает вид

$$K = \frac{\sigma_{ион}(P_x = 1)}{F} \frac{\nu RT}{|Z_a|} \left(\sqrt[\nu]{\frac{1}{P_x^i}} - \sqrt[\nu]{\frac{1}{P_x^a}} \right). \qquad (1.5)$$

Для преимущественно ионной проводимости при $\sigma_e = \sigma_e(P_x = 1) \times P_x^{1/\nu}$, т. е. возрастание электронной проводимости происходит с увеличением давления неметалла:

$$K = \frac{\sigma_e(P_x = 1)}{F} \frac{\nu RT}{|Z_a|} \left(\sqrt[\nu]{P_x^a} - \sqrt[\nu]{P_x^i} \right). \qquad (1.6)$$

Если σ_e уменьшается с P_x, т. е. $\sigma_e = \sigma_e(P_x = 1) P^{-1/\nu}$, то

$$K = \frac{\sigma_e(P_x = 1)}{F} \frac{\nu RT}{|Z_a|} \left(\sqrt[\nu]{\frac{1}{P_x^i}} - \sqrt[\nu]{\frac{1}{P_x^a}} \right). \qquad (1.7)$$

Случая, когда σ_e не зависит от P_x при $\sigma_{ион} \gg \sigma_e$, практически не бывает.

Для получения конкретных соотношений в целях расчета константы кислородопроницаемости необходимо знать ионную и электронную разупорядоченность оксидов. Поэтому в дальнейшем рассмотрим дефектность кислородно-ионных твердых электролитов и электронных оксидных проводников.

1.2. ДЕФЕКТЫ, ОБУСЛОВЛИВАЮЩИЕ ПЕРЕНОС КИСЛОРОДА ЧЕРЕЗ ОКСИДЫ

Транспортные свойства твердых оксидов в основном определяются присутствием дефектов в кристаллической решетке, концентрация и подвижность которых являются их важнейшими параметрами. Знание дефектной структуры твердых оксидных электролитов и оксидных электронных проводников, которая включает в себя различные типы ионных и электронных дефектов, необходимо для объяснения наблюдаемых транспортных свойств.

Дефектность чистых и допированных оксидов исследована во многих работах [3—10]. Мы кратко рассмотрим в общем виде дефектность чистых и допированных оксидов типа MeO_2.

1.2.1. ДЕФЕКТНОСТЬ ОКСИДОВ ТИПА MeO_2 (Me=Zr, Hf, Th, Ce)

Для оксида типа MeO_2 с антифренкелевским разупорядочением равновесие дефектов при стехиометрических условиях и их полной ионизации (что имеет место в оксидах при высоких температурах) можно представить так:

$$O_o \rightleftharpoons O_i'' + V_O^{\cdot\cdot}, \qquad (1.8)$$

где O_o — кислород в узле решетки; O_i'' — междуузельный кислород; $V_O^{\cdot\cdot}$ — кислородная вакансия. Применив к этой реакции закон действия масс, получаем

$$[O_i''] = [V_O^{\cdot\cdot}] = K_8^{1/2}, \qquad (1.9)$$

где K_8 — константа равновесия реакции (1.8). Концентрации как вакансий, так и междуузельных ионов кислорода равны $K_8^{1/2}$ и независимы от его парциального давления.

В оксидных электролитах концентрации этих ионных дефектов значительно выше концентрации электронов и электронных дырок, которые в принципе могут быть образованы термической активацией электронов из валентной зоны в зону проводимости

$$\text{нуль} = \ominus + \oplus, \qquad (1.10)$$

т. е. для константы равновесия реакции (1.10) $K_{10} = [\ominus] \cdot [\oplus]$ выполняется условие $K_{10} \ll K_8$.

Если подвижность кислородных вакансий U_V и междуузельных ионов кислорода U_i не зависит от их концентрации, то для парциальной ионной проводимости по ионам кислорода получаем выражение

$$\sigma_{ион} = 2|e|([V_O^{\cdot\cdot}] U_V + [O_i''] U_i), \qquad (1.11)$$

где $|e|$ — заряд электрона; U_V и U_i — подвижности кислородных вакансий и междуузельных ионов кислорода соответственно.

При парциальных давлениях кислорода, больших, чем давление кислорода, соответствующее стехиометрическому составу, избыточный (сверхстехиометрический) кислород встраивается в решетку оксида (O_i''), т. е. оксид становится металлодефицитным и $[O_i''] \gg [V^{\cdot\cdot}]$, и для сохранения электронейтральности кристаллической решетки образуются электронные дырки по реакции

$$1/2 O_2\,(газ) \rightleftharpoons O_i'' + 2\oplus. \qquad (1.12)$$

Константа равновесия этой реакции после применения закона действия масс и предположения о бесконечной разбавленности дефектов (когда термодинамические активности дефектов можно приравнять их концентрациям) имеет вид

$$K_{12}=[O_i''][\oplus]^2 P_{O_2}^{-1/2}. \qquad (1.13)$$

Здесь P_{O_2} — парциальное давление кислорода в газовой фазе. При условии электронейтральности $2[O_i'']=[\oplus]$ из соотношения (1.13) следует

$$[\oplus]=2\left(\frac{K_{12}}{4}\right)^{1/3}P_{O_2}^{1/6}=(2K_{12})^{1/3}P_{O_2}^{1/6}=K'_{12}\cdot P_{O_2}^{1/6}. \qquad (1.14)$$

Концентрация электронных дырок в данном случае выше концентраций $[O_i'']$ и $[V^{\cdot\cdot}]$ и пропорциональна $P_{O_2}^{1/6}$. Если теперь $U_\oplus$ не зависит от концентрации электронных дырок, то

$$\sigma_\oplus \propto P_{O_2}^{1/6}. \qquad (1.15)$$

Таким же образом при парциальных давлениях кислорода, меньших, чем давление кислорода, соответствующее стехиометрическому составу оксида, ион кислорода в решетке O_0 переходит в газовую фазу, образуя кислородную вакансию $V_O^{\cdot\cdot}$ и электроны в зоне проводимости оксида, т. е. $[V^{\cdot\cdot}]\gg[O_i'']$. Следовательно, MeO_2 должен стать кислорододефицитным из-за образования кислородных вакансий, которые теперь будут компенсированы избыточными электронами. При достаточно высоких температурах следует ожидать полную диссоциацию электронов из узлов, вакантных по кислороду, и тогда при низких давлениях последнего и высоких температурах будет протекать следующая квазихимическая реакция:

$$O_O \rightleftarrows V_O^{\cdot\cdot}+2\ominus+1/2O_2\ (\text{газ}). \qquad (1.16)$$

Константа равновесия после применения закона действия масс принимает вид

$$K_{16}=[V_O^{\cdot\cdot}][\ominus]^2 P_{O_2}^{1/2}. \qquad (1.17)$$

Свободные электроны при этом являются основными дефектами, и в случае выполнения условия электронейтральности типа $2[V_O^{\cdot\cdot}]=[\ominus]$ их концентрация из уравнения (1.17) определяется выражением

$$[\ominus]=2\left(\frac{K_{16}}{4}\right)^{1/3}P_{O_2}^{-1/6}=(2K_{16})^{1/3}P_{O_2}^{-1/6}=K_{16}^{1}P_{O_2}^{-1/6}. \qquad (1.18)$$

Если подвижность электронов не зависит от их концентрации, для оксида MeO_2 получаем зависимость электронной проводимости n-типа от P_{O_2}:

$$\sigma_\ominus \propto P_{O_2}^{-1/6}. \qquad (1.19)$$

1.2.2. ДЕФЕКТНОСТЬ ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДОВ MeO_2

Дефектность MeO_2 существенно зависит от валентности катиона примесного оксида. При добавлении в MeO_2 полуторного оксида $MeO_{1,5}$ и образования твердого раствора замещения общее условие электронейтральности имеет вид

$$[\oplus]+2[V_O^{\cdot\cdot}]=[\ominus]+2[O_i'']+[Me'_{Me}]. \qquad (1.20)$$

Здесь может быть несколько предельных случаев. Рассмотрим некоторые из них.

1. В промежуточной области P_{O_2} концентрация вакансий определяется содержанием примеси, т. е. выполняется равенство

$$[V_O^{\cdot\cdot}]=1/2\,[MeO_{1,5}]=\text{const}. \qquad (1.21)$$

Даже при относительно малых добавках Me_2O_3 можно ожидать концентрацию дефектов, обусловленную допированием, бо́льшую, чем концентрация собственных дефектов чистого MeO_2, так что

$$[V_O^{\cdot\cdot}]=1/2\,[MeO_{1,5}]\gg[O_i'']. \qquad (1.22)$$

Тогда для допированного $MeO_{1,5}MeO_2$ ионная проводимость

$$\sigma_{\text{ион}}=|e|U_V[MeO_{1,5}]. \qquad (1.23)$$

Зависимость концентрации электронов от парциального давления кислорода в газовой фазе вытекает из квазихимической реакции встраивания кислорода в решетку оксида:

$$1/2O_2\,(\text{газ})+V_O^{\cdot\cdot}+2\ominus \rightleftarrows O_0. \qquad (1.24)$$

Из уравнения (1.24) с помощью закона действия масс получаем выражение для константы реакции (1.24):

$$P_{O_2}^{1/2}[V_O^{\cdot\cdot}][\ominus]^2=K_{24}, \qquad (1.25)$$

где P_{O_2}'' — парциальное давление кислорода в газовой фазе, с которой оксид MeO_2 находится в равновесии.

При учете постоянства концентрации кислородных вакансий в допированном $MeO_{1,5}$ MeO_2 из уравнения (1.25) следует выражение для концентрации электронов:

$$[\ominus]=\left(\frac{K_{24}}{[V_O^{\cdot\cdot}]}\right)^{1/2} P_{O_2}^{-1/4}=K_\ominus P_{O_2}^{-1/4}. \qquad (1.26)$$

Концентрацию электронных дырок можно получить из реакции

$$1/2O_2\,(\text{газ})+V_O^{\cdot\cdot}-2\oplus\rightleftharpoons O_0. \qquad (1.27)$$

После применения закона действия масс для константы реакции (1.27) имеем

$$P_{O_2}^{1/2}[V_O^{\cdot\cdot}][\oplus]=K_{27}. \qquad (1.28)$$

При условии постоянства концентрации кислородных вакансий из уравнения (1.28) выводится зависимость для концентрации электронных дырок:

$$[\oplus]=\left(\frac{[V_O^{\cdot\cdot}]}{K_{27}}\right)^{1/2} P_{O_2}^{1/4}=K_\oplus P_{O_2}^{1/4}, \qquad (1.29)$$

т. е. последняя пропорциональна корню четвертой степени из давления кислорода в газовой фазе.

Параметры $K_\ominus$ и $K_\oplus$ являются температурно-активационными и могут быть записаны в следующем виде:

$$K_\ominus=K_\ominus^\circ \exp\left(-\frac{E_\ominus}{kT}\right)=K_\ominus^{\circ\prime} \exp\left(-\frac{E_\ominus^\prime}{RT}\right); \qquad (1.30)$$

$$K_\oplus=K_\oplus^\circ \exp\left(-\frac{E_\oplus}{kT}\right)=K_\oplus^{\circ\prime} \exp\left(-\frac{E_\oplus^\prime}{RT}\right). \qquad (1.31)$$

Концентрация свободных электронов и электронных дырок связаны между собой реакцией рекомбинации (1.10):

$$[\ominus][\oplus]=K(T)=K_\ominus K_\oplus. \qquad (1.32)$$

В этой области давлений концентрация кислородных вакансий $V_O^{\cdot\cdot}$ всегда больше, чем $[\oplus]$ или $[\ominus]$, и поэтому доминирующая ионная проводимость не зависит от P_{O_2}. В случае, если концентрация электронов и электронных дырок не влияет на их подвижность, получается следующая зависимость электропроводностей от давления кислорода:

$$\sigma_\ominus=|e|K_\ominus^\prime\cdot U_\ominus P_{O_2}^{-1/4}=\sigma_\ominus^\circ P_{O_2}^{-1/4}; \qquad (1.33)$$

$$\sigma_\oplus=|e|K_\oplus^\prime U_\oplus P_{O_2}^{1/4}=\sigma_\oplus^\circ P_{O_2}^{1/4}, \qquad (1.34)$$

где $\sigma_\ominus^\circ$ и $\sigma_\oplus^\circ$ — электронная и дырочная проводимости при $P_{O_2}=1$ атм соответственно.

Для допированного $MeO_{1,5}MO_2$ при очень низких P_{O_2}, где только $\sigma_{ион}$ и $\sigma_\ominus$ являются существенными величинами, число переноса ионов можно выразить с помощью соотношений (1.23) и (1.24):

$$t_{ион}=\frac{\sigma_{ион}}{\sigma_{ион}+\sigma_\ominus}=\frac{|e|U_V[MeO_{1,5}]}{|e|U_V[MeO_{1,5}]+\sigma_\ominus^\circ P_{O_2}^{-1/4}}. \qquad (1.35)$$

Также можно получить число переноса ионов при высоких давлениях кислорода в газовой фазе, когда определяющими проводимостями будут ионная и электронная p-типа $\sigma_\oplus$, с помощью соотношений (1.23) и (1.34):

$$t_{ион}=\frac{\sigma_{ион}}{\sigma_{ион}+\sigma_\oplus}=\frac{|e|U_V[MeO_{1,5}]}{|e|U_V[MeO_{1,5}]+\sigma_\oplus^\circ\cdot P_{O_2}^{1/4}}. \qquad (1.36)$$

Для числа переноса ионов во всей области химических потенциалов кислорода можно записать

$$t_{ион}=\frac{\sigma_{ион}}{\sigma_{ион}+\sigma_\ominus+\sigma_\oplus}=\frac{|e|U_V[MeO_{1,5}]}{|e|U_V[MeO_{1,5}]+\sigma_\ominus^\circ P_{O_2}^{-1/4}+\sigma_\oplus^\circ P_{O_2}^{1/4}}. \qquad (1.37)$$

2. При очень больших давлениях кислорода уравнение электронейтральности (1.20) упрощается:

$$[\oplus]=[Me_{Me}^\prime]. \qquad (1.38)$$

В этом случае электронные дырки являются доминирующими дефектами и их концентрация не зависит от P_{O_2}. Оксид становится электронным проводником p-типа, и электропроводность его равна

$$\sigma_\oplus=|e|U_\oplus[Me_{Me}^\prime]. \qquad (1.39)$$

3. При очень низких парциальных давлениях кислорода эффект примесных ионов становится пренебрежимо мал и оксид ведет себя подобно собственному проводнику. Концентрация электронов, которые являются доминирующими дефектами в данном случае, определяется выражением (1.18). На рис. 1.1. представлена зависимость концентрации дефектов допированного MeO_2 ($\ominus$, $\oplus$, $O_i^{\prime\prime}$, $V_O^{\cdot\cdot}$) от давления кислорода в газовой фазе [5].

Для оксидов MeO_2, допированных полуторными оксидами Me_2O_3, в области твердых растворов замещения всю область парциальных давлений кислорода, с которым они находятся в равновесии, в зависимости от типа разупорядочения можно разбить на четыре участка:

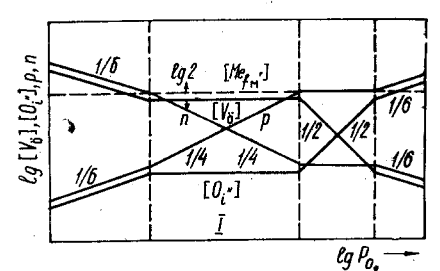


Рис. 1.1. Зависимость концентрации дефектов допированного Me_2O_3 MeO_2($n=[\ominus]$, $p=[\oplus]$ O_i'', $V_{\ddot{O}}$) от парциального давления кислорода в газовой фазе [5]

1) при наивысших парциальных давлениях кислорода междуузельный кислород или электронные дырки являются доминирующими дефектами и их концентрация обычно увеличивается с P_{O_2};

2) при несколько меньших P_{O_2} эффективный заряд на допирующем катионе компенсируется электронными дырками, концентрация которых не зависит от давления кислорода;

3) при промежуточных P_{O_2} ионные дефекты (обычно кислородные вакансии, концентрация которых фиксируется иновалентными примесями и поэтому не зависит от P_{O_2}) являются доминирующими;

4) в области низких P_{O_2} кислородные вакансии и свободные электроны являются доминирующими и их концентрация увеличивается с уменьшением P_{O_2}.

1.3. КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ ОКСИДОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА КИСЛОРОДА

Перенос кислорода через твердый оксидный электролит под действием химического потенциала кислорода для различных случаев рассмотрен во многих работах [11—27]. Схема переноса кислорода через оксид в общем случае представлена на рис. 1.2.

Потоки зарядов, переносимых различными частицами через оксидную мембрану, должны удовлетворять следующему уравнению:

$$2J_{O_2}+J_{\ominus}-z^+J_{к^{z+}}-J_{\oplus}=0. \qquad (1.40)$$

Тогда поток ионов кислорода через мембрану в направлении x в соответствии с уравнениями (1.1) и (1.2) равен

$$J_{O_2}=-\frac{\sigma S\,(t_{O^{--}}+t_{к^{z+}})\,(t_{\ominus}+t_{\oplus})}{16F^2}\,\frac{\partial\mu_{O_2}}{\partial x}, \qquad (1.41)$$

где S — площадь оксида; σ — суммарная электропроводность; $t=\sigma_{ион}/\sigma_e$ — число переноса заряженных частиц; $\mu_{O_2}=\overset{*}{\mu}_{O_2}+RT\ln P_{O_2}$ — химический потенциал кислорода.

Рис. 1.2. Схема переноса кислорода через оксидную мембрану при перепаде химического потенциала на ней

$O_2(P'_{O_2})$ | O^{2-} →, K^{z+} ←, $\oplus$ →, $\ominus$ ← | $O_2(P''_{O_2})$ $P'_{O_2}>P''_{O_2}$.

При стационарных условиях в работе [20] для потока кислорода через мембрану получены следующие соотношения:

$$J_{O_2}=\frac{1}{S}\,\frac{dn\,(O_2)}{\partial t}=-\frac{1}{16F^2l}\,\bar{t}_{ион}t_e\bar{\sigma}\,(\mu''_{O_2}-\mu'_{O_2})=$$

$$=-\frac{RT}{16F^2l}\,\bar{t}_{ион}\cdot\bar{t}_e\cdot\bar{\sigma}\ln\frac{P''_{O_2}}{P'_{O_2}}=I_{O_2}\frac{1}{l}\lg\frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}}. \qquad (1.42)$$

Здесь l — толщина мембраны; t — время, I_{O_2} — количественная характеристика кислородопроницаемости оксидного материала:

$$I_{O_2}=1{,}285\cdot10^{-10}\,\frac{моль}{S\cdot см}\,\frac{T}{K}\,t_{ион}\,(1-t_{ион})\,\frac{\bar{\sigma}}{S\cdot см^{-1}}, \qquad (1.43)$$

где средняя проводимость $\bar{\sigma}$ и среднее число переноса ионов кислорода, электронов и электронных дырок оксидного соединения в области давлений кислорода P'_{O_2} и P''_{O_2} обычно известны или их можно экспериментально определить для смешанных проводников.

Для случая, когда катионная и кислородно-ионная проводимости не зависят от давления кислорода в газовой фазе, т. е. $t_{O^{--}}+t_{к^{z+}}=t_{ион}$ и $\sum t_i\approx1$, $\bar{t}_e=\bar{t}_{\ominus}+\bar{t}_{\oplus}$, в [19] получено выражение для константы кислородопроницаемости

$$П=\frac{\sigma_{ион}RT}{16F^2}\ln\frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}}\,t_e, \qquad (1.44)$$

представляющее общую связь между средним числом переноса электронов, ионной проводимостью и кислородопроницаемостью.

В работе [29] в качестве характеристики кислородопроницаемости материала в области небольшой разности химического потенциала кислорода предложено использовать отношение

$$I/E_O=\frac{\sigma_e\cdot\sigma_{O^{--}}}{\sigma_e+\sigma_{O^{--}}}, \qquad (1.45)$$

где σ_e — электронная, $\sigma_{O^{--}}$ — кислородно-ионная проводимости; E_0 — термодинамическое значение ЭДС электрохимической ячейки

$$P'_{O_2},\ Pt\,|\,O^{--}\,|\,Pt,\ P''_{O_2} \qquad (1.I)$$

с кислородпроводящим твердым электролитом при числе переноса $t_{ион}=1$ и перепаде давлений кислорода P'_{O_2} и P''_{O_2}, равно

$$E_0=\frac{RT}{4F}\ln\frac{P''_{O_2}}{P'_{O_2}}. \quad (1.46)$$

Отношение I/E_0 — эффективная проводимость — имеет ту же размерность, что и электропроводность, но отличается способом определения.

Решение уравнения (1.41) в работе [11] в предположении, что проводник обладает ионной проводимостью преимущественно по ионам кислорода и что $\sigma_\oplus=\sigma^0_\oplus\cdot P^{1/4}_{O_2}$, дает следующие соотношения для кислородопроницаемости:

1. В области давлений $P''_{O_2}>P'_{O_2}\gg P_\ominus$, где $P_\ominus$ — давление кислорода в газовой фазе, с которым оксид находится в равновесии и $t_{ион}=0{,}5$, т. е. $\sigma_\ominus(P_\ominus)=\sigma_{ион}$;

$$J=\frac{RT\sigma_i P_\ominus^{1/4}}{F^2 l}\left[(P''_{O_2})^{-1/4}-(P'_{O_2})^{-1/4}\right], \quad (1.47)$$

где l — толщина электролита.

Если P'_{O_2} мало по сравнению с P''_{O_2}, то

$$J=-\frac{RT\sigma_i}{F^2 l}\left(\frac{P_\ominus}{P'_{O_2}}\right)^{1/4}. \quad (1.48)$$

2. В области $P''_{O_2}\gg P'_{O_2}\approx P_\ominus$.

$$J=\frac{4RT\sigma_к}{F^2 l}\ln\left[\frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}}\,\frac{(P''_{O_2})^{1/4}+(P_\ominus)^{1/4}}{(P'_{O_2})^{1/4}+(P_\ominus)^{1/4}}\right]. \quad (1.49)$$

Учитывая уравнение (1.46) и тот факт, что

$$\frac{RT}{4F}\int\limits_{P'_{O_2}}^{P''_{O_2}} t_i d\ln P_{O_2}=\frac{RT}{F}\ln\left(\frac{(P''_{O_2})^{1/4}+(P_\ominus)^{1/4}}{(P_{O_2})^{1/4}+(P_\ominus)^{1/4}}\right)=E, \quad (1.50)$$

уравнение (1.49) представим в виде

$$J=-\frac{4\sigma_i}{Fl}(E_0-E). \quad (1.51)$$

Зависимость кислородопроницаемости от давления кислорода в газовой фазе для других интервалов P_{O_2} можно получить, используя выражения для зависимости числа переноса

ионов кислорода в твердых электролитах $t_{ион}$ от активности кислорода, предложенной Шмальцридом [4, 30]:

$$t_{ион}=\frac{\sigma_{ион}}{\sigma_{ион}+\sigma\ominus+\sigma\oplus}=\left[1+\left(\frac{P_{O_2}}{P_\ominus}\right)^{-1/4}+\left(\frac{P_{O_2}}{P_\oplus}\right)^{1/4}\right], \quad (1.52)$$

где параметры $P_\ominus$ и $P_\oplus$ соответствуют таким активностям кислорода в газовой фазе, с которыми твердый электролит находится в термодинамическом равновесии и при которых электропроводности p- и n-типа, $\sigma_\oplus(P_\oplus)$ и $\sigma_\ominus(P_\ominus)$ равны ионной проводимости. Зависимости $\sigma_\oplus$ и $\sigma_\ominus$ от P_{O_2} в степенях $P^{1/4}_{O_2}$ и $P^{-1/4}_{O_2}$ обусловлены образованием дефектов в твердом электролите в соответствии с квазихимическими реакциями (1.24) и (1.27).

После интегрирования первой части равенства (1.50), подстановкой в него вместо $t_{ион}$ (1.52) Шмальцрид [30] для ЭДС ячейки (1.I) получил следующее выражение:

$$E=\frac{RT}{F}\left[\ln\frac{P_\oplus^{1/4}+(P'_{O_2})^{1/4}}{P_\oplus^{1/4}+(P''_{O_2})^{1/4}}+\ln\frac{P_\ominus^{1/4}+(P''_{O_2})^{1/4}}{P_\ominus^{1/4}+(P'_{O_2})^{1/4}}\right]. \quad (1.53)$$

Подстановкой в уравнение (1.51) выражений (1.46) и (1.53) для кислородопроницаемости имеем

$$J=\frac{4RT}{F^2 l}\sigma_i\ln\left[\frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}}\left(\frac{P_\oplus^{1/4}+(P'_{O_2})^{1/4}}{P_\oplus^{1/4}+(P''_{O_2})^{1/4}}\right)\left(\frac{P_\ominus^{1/4}+(P''_{O_2})^{1/4}}{P_\ominus^{1/4}+(P'_{O_2})^{1/4}}\right)\right]. \quad (1.54)$$

Видно, что при выполнении условий $P_\oplus\gg P''_{O_2}>P'_{O_2}\approx P_\ominus$ получается выражение (1.49), так как член

$$\frac{P_\oplus^{1/4}+(P'_{O_2})^{1/4}}{P_\oplus^{1/4}+(P''_{O_2})^{1/4}}\simeq 1;$$

при $P''_{O_2}\approx P_\oplus$ и $P'_{O_2}\approx P_\ominus$ необходимо использовать уравнение (1.54); при $P_\oplus\approx P''_{O_2}>P_{O_2}\gg P_\ominus$ для кислородопроницаемости из выражения (1.54) имеем

$$j=\frac{4RT\sigma_i}{F^2 l}\ln\left[\frac{P_\oplus^{1/4}+(P'_{O_2})^{1/4}}{P_\oplus^{1/4}+(P''_{O_2})^{1/4}}\right],$$

поскольку

$$\frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}}\left(\frac{P_\ominus^{1/4}+(P''_{O_2})^{1/4}}{P_\ominus^{1/4}+(P'_{O_2})^{1/4}}\right)\simeq 1. \quad (1.55)$$

В работах [14—17] зависимость кислородопроницаемости от давлений кислорода на разных сторонах мембраны получена для областей давлений с преимущественно кислородно-ионной проводимостью, где кислородопроницаемость определяется электронной составляющей проводимости. В этом случае поток кислорода через мембрану при перепаде химического потенциала кислорода на ней определяется потоком электронов $I_\ominus$ и электронных дырок $I_\oplus$. В соответствии со схемой переноса через мембрану (см. рис. 1.2)

$$J_{O_2} = (J_\oplus - J_\ominus)/4. \qquad (1.56)$$

Потоки электронных дырок и электронов через плоскую мембрану в стационарных условиях равны,

$$J_\oplus = -\frac{D_\oplus (C''_\oplus - C'_\oplus)}{l} = \frac{D_\oplus (C'_\oplus - C''_\oplus)}{l}. \qquad (1.57)$$

$$J_\ominus = -\frac{D_\ominus (C''_\ominus - C'_\ominus)}{l} = \frac{D_\ominus (C'_\ominus - C''_\ominus)}{l}, \qquad (1.58)$$

где $D_\oplus$ и $D_\ominus$ — коэффициенты диффузии электронных дырок и электронов; $C'_\ominus$, $C''_\ominus$ и $C'_\oplus$, $C''_\oplus$ — концентрации электронов и электронных дырок, соответствующие давлениям кислорода P'_{O_2} и P''_{O_2}.

Используя соотношения (1.26) и (1.29) для зависимостей $C_\ominus$ и $C_\oplus$ от давления кислорода в газовой фазе, получаем выражение для потоков электронных дырок и электронов через мембрану от давлений кислорода P'_{O_2} и P''_{O_2} на ней:

$$J_\oplus = D_\oplus K_\oplus [(P'_{O_2})^{1/4} - (P''_{O_2})^{1/4}]/l; \qquad (1.59)$$

$$J_\ominus = D_\ominus K_\ominus [(P'_{O_2})^{-1/4} - (P''_{O_2})^{-1/4}]/l. \qquad (1.60)$$

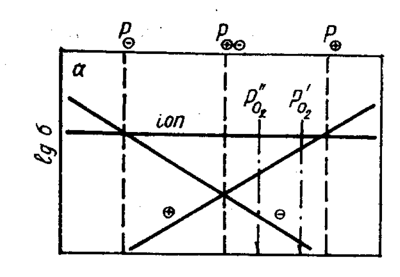
Подстановка в уравнение (1.56) соотношений (1.59) и (1.60) вместо $j_\oplus$ и $j_\ominus$ приводит к следующей зависимости кислородопроницаемости от перепада давлений кислорода на мембране:

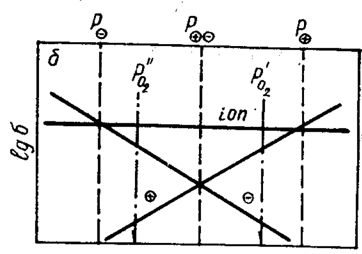
$$J_{O_2} = \frac{D_\oplus K_\oplus}{4l} [(P'_{O_2})^{1/4} - (P''_{O_2})^{1/4}] - \frac{D_\ominus K_\ominus}{4l} \times$$
$$\times [(P'_{O_2})^{-1/4} - (P''_{O_2})^{-1/4}]. \qquad (1.61)$$

Применяя соотношение Нернста — Эйнштейна, связывающее электропроводности $\sigma_\oplus$, $\sigma_\ominus$, коэффициенты диффузии $D_\oplus$, $D_\ominus$ и концентрации $C_\oplus$, $C_\ominus$:

$$\sigma_\oplus = F^2 D_\oplus C_\oplus / PT; \qquad (1.62)$$

$$\sigma_\ominus = F^2 D_\ominus C_\ominus / RT, \qquad (1.63)$$





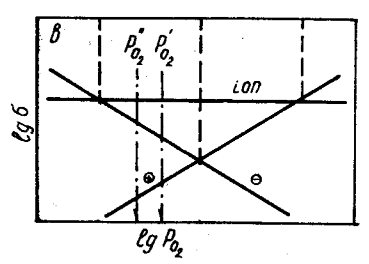


Рис. 1.3. Зависимость электронной проводимости стабилизированного диоксида циркония от парциального давления кислорода в газовой фазе:

а — $P_\oplus \gg P'_{O_2} > P''_{O_2} \gg P_{\oplus\ominus}$;

б — $P_\oplus \gg P'_{O_2} \gg P_{\oplus\ominus} \gg P''_{O_2} \gg P_\ominus$;

в — $P_{\oplus\ominus} \gg P'_{O_2} > P''_{O_2} \gg P_\ominus$ [14]

получаем выражение для кислородопроницаемости в параметрах электронной проводимости:

$$J_{O_2} = \frac{\sigma_\oplus RT}{4F^2 l} [(P'_{O_2})^{1/4} - (P''_{O_2})^{1/4}] - \frac{\sigma_\ominus RT}{4F^2 l} \times$$
$$\times [(P'_{O_2})^{-1/4} - (P''_{O_2})^{-1/4}]. \qquad (1.64)$$

Такое соотношение получено в [14]. Там же введен новый параметр

$$P_{\oplus\ominus} = (\overset{\circ}{\sigma}_\oplus / \overset{\circ}{\sigma}_\ominus)^{-2}, \qquad (1.65)$$

соответствующий давлению кислорода, при котором проводимости p- и n-типа равны. Данный параметр удобно использовать для описания зависимости (1.64) в различных областях P_{O_2}.

На рис. 1.3 приведены парциальные проводимости стабилизированного диоксида циркония в зависимости от парциального давления кислорода [14]. В области парциальных давлений $P_\oplus \gg P'_{O_2} \gg P''_{O_2} \gg P_{\oplus\ominus}$ (рис. 1.3, *а*) суммарный поток кислорода I_{O_2} через мембрану лимитируется потоком электронных дырок $I_\oplus$ и определяется соотношением

$$J_{O_2} = \frac{RT\overset{\circ}{\sigma}_\oplus}{4F^2 l} [(P'_{O_2})^{1/4} - (P''_{O_2})^{1/4}] = \frac{D_\oplus K_\oplus}{4l} \times$$
$$\times [(P'_{O_2})^{1/4} - (P''_{O_2})^{1/4}]. \qquad (1.66)$$

При $P_\oplus \gg P'_{O_2} \gg P_{\oplus\ominus} \gg P''_{O_2} \gg P_\ominus$ (рис. 1.3, *б*) уравнение (1.64) переходит в соотношение

$$J_{O_2} = \frac{RT}{4F^2 l}\left[\sigma^\circ_\oplus (P'_{O_2})^{1/4} + \sigma_\ominus (P''_{O_2})^{1/4}\right] =$$

$$= \frac{D_\oplus K_\oplus}{4l}(P'_{O_2})^{1/4} + \frac{D_\ominus K_\ominus}{4l}(P''_{O_2})^{1/4}. \qquad (1.67)$$

В случае, когда $P_{\oplus\ominus} \gg P'_{O_2} > P''_{O_2} \gg P_\ominus$ (рис. 1.3, *в*), общий поток кислорода J_{O_2} определяется потоком электронов:

$$J_{O_2} = \frac{RT}{4F^2 l}\sigma_\ominus\left[(P''_{O_2})^{-1/4} - (P'_{O_2})^{-1/4}\right] =$$

$$= \frac{D_\ominus K_\ominus}{4l}\left[(P''_{O_2})^{-1/4} - (P'_{O_2})^{-1/4}\right]. \qquad (1.68)$$

1.3.1. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ ОКСИДОВ

Из соотношений (1.66)—(1.68) видно, что энергии активации электронной проводимости *n*- и *p*-типа идентичны энергиям активации коэффициентов проницаемости:

$$\Pi_\oplus = D_\oplus C_\oplus/4; \qquad (1.69)$$

$$\Pi_\ominus = D_\ominus C_\ominus/4, \qquad (1.70)$$

т. е. имеем

$$E^\ominus_\sigma = E^\ominus_\Pi,\ E^\oplus_\sigma = E^\oplus_\Pi. \qquad (1.71)$$

Видно также, что эти энергии активации состоят из двух частей, одна из которых соответствует энергии активации коэффициентов диффузии электронных дырок $D_\oplus$ и электронов $D_\ominus$, а другая — энергии образования электронных дырок и электронов:

$$E^\ominus_\Pi = E^\ominus_D + E^\ominus_\ominus; \qquad (1.72)$$

$$E^\oplus_\Pi = E^\oplus_D = E^\oplus_\oplus. \qquad (1.73)$$

1.3.2. ЗАВИСИМОСТЬ КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ ОКСИДОВ ОТ ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Проницаемость кислорода через мембрану твердого оксидного электролита зависит от давления кислорода в газовой

фазе с обеих сторон мембраны. Соотношение (1.61) можно переписать в следующем виде:

$$J_{O_2} = \frac{D_\oplus K_\oplus (P'_{O_2})^{1/4} - D_\ominus K_\ominus (P'_{O_2})^{-1/4}}{4l} -$$

$$- \frac{D_\oplus K_\oplus (P''_{O_2})^{1/4} - D_\ominus K_\ominus (P''_{O_2})^{-1/4}}{4l}, \qquad (1.74)$$

или, используя соотношения (1.69) и (1.70), получаем

$$J_{O_2} = \frac{\Pi_\oplus (P'_{O_2})^{1/4} - \Pi_\ominus (P'_{O_2})^{-1/4}}{l} -$$

$$\frac{\Pi_\oplus (P''_{O_2})^{1/4} - \Pi_\ominus (P''_{O_2})^{-1/4}}{l}. \qquad (1.75)$$

Если теперь ввести в качестве характеристики кислородпроводящих электролитов постоянную проницаемости по кислороду

$$\Pi_{O_2} = \Pi_\oplus P^{1/4}_{O_2} - \Pi_\ominus P^{-1/4}_{O_2}, \qquad (1.76)$$

то соотношение (1.75) принимает вид

$$J_{O_2} = \Pi_{O_2}(P'_{O_2}) - \Pi_{O_2}(P''_{O_2}). \qquad (1.77)$$

На рис. 1.4 приведена зависимость постоянной проницаемости Π_{O_2} от парциального давления кислорода P_{O_2}. При

$$P^{1/2}_{O_2} = \Pi_\ominus/\Pi_\oplus = (P^\bullet_{O_2})^{1/2} \qquad (1.78)$$

соотношение (1.76) равно нулю.

Используя соотношения (1.62), (1.63), (1.78) и (1.65), можно показать, что $(P^\bullet_{O_2})^{1/2} = P^{1/2}_{\oplus\ominus}$.

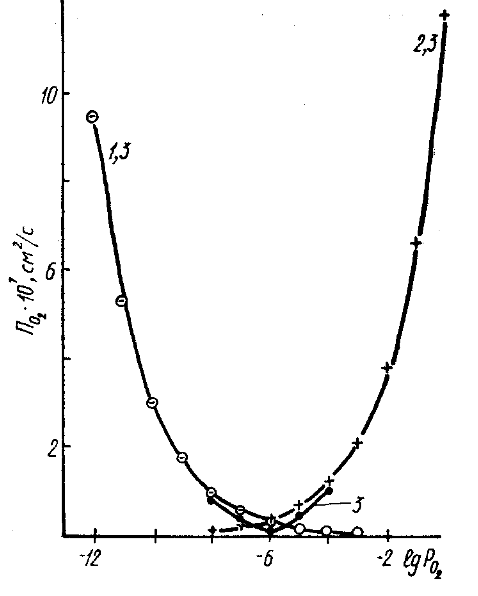


Рис. 1.4. Зависимость Π_{O_2} стабилизированного диоксида циркония от парциального давления кислорода:
1 — $\Pi_{O_2} = \Pi_\ominus P^{1/4}_{O_2}$; *2* — $\Pi_{O_2} = \Pi_\oplus P^{1/4}_{O_2}$; *3* — $\Pi_{O_2} = \Pi_\oplus P^{-1/4}_{O_2} - \Pi_\ominus P^{-1/4}_{O_2}$

Из рис. 1.4 видно, что при $P_{O_2} \gg P^*_{O_2}$ и $P_{O_2} \lesssim P^*_{O_2}$ изменение давления на порядок не приводит к существенному изменению Π_{O_2}. Однако, чем больше P_{O_2} отличается от $P^*_{O_2}$ в большую или меньшую сторону, тем сильнее изменяется Π_{O_2} при изменении давления P_{O_2} на порядок. Так, при изменении давления от 1 до 0,1 атм и $P_{O_2} > P^*_{O_2}$ $\Delta\Pi_{O_2} = \Pi_{O_2}\cdot(1\ атм) - \Pi_{O_2}\ (0{,}1\ атм)/\Pi_{\oplus} = 0{,}44$, в то время как изменение P_{O_2} от 10^{-5} до 10^{-6} атм $(P_{O_2} \approx P^*_{O_2})$ приводит к изменению $\Delta\Pi_{O_2} = \Pi_{O_2}(10^{-5}\ атм) - \Pi_{O_2}(10^{-6}\ атм)/\Pi_{\oplus}$ только на 0,025.

1.4. ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНОВ И ЭЛЕКТРОННЫХ ДЫРОК В ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

1.4.1. СТАЦИОНАРНЫЕ УСЛОВИЯ

Из соотношений (1.66)—(1.68) видно, что постоянные кислородопроницаемости *p*- и *n*-типа и электронные проводимости этих же типов связаны между собой коэффициентом RT/F. Следовательно, зная постоянные кислородопроницаемости, можно вычислить электронную проводимость, и наоборот. С этой точки зрения представляют интерес теоретические модели, позволяющие определить электронную проводимость твердых кислородпроводящих электролитов. Таким методом является измерение стационарных поляризаций по Хэббу [32] и Вагнеру [33]. Метод был конкретизирован для твердых кислородпроводящих электролитов в работах [34—44]. Его основным элементом является гальваническая цепь

+		—	
O_2, Pt Обратимый электрод	Исследуемый электролит	Pt, N_2 Блокирующий электрод	(1.II)

Левый электрод состоит из пористой платины или серебра и смывается кислородом с определенным парциальным давлением, например воздухом. Правый электрод организован также, но находится в атмосфере чистого азота. Оба электродных пространства разделены газоплотным электролитом. Когда электрический ток течет через такую цепь с отрицательным полюсом на правой стороне ячейки, через нее могут проходить только электроны, но не ионы кислорода, поскольку последние не могут доставляться со стороны азота, т. е. азотный электрод будет блокирующим для ионов кислорода. Кислородный электрод на левой стороне может обмениваться как электронами, так и ионами кислорода. Благодаря этому на электроде устанавливается определенное парциальное давление кислорода.

Дальше необходимо, чтобы приложенное напряжение U к цепи (1.II) было меньше, чем напряжение разложения электролита.

Хотя ионы кислорода в электролите подвижны, тока они не переносят, так как нет градиента электрохимического потенциала $\eta_{O^{--}}$ ионов кислорода в электролите:

$$d\eta_{O^{--}}/dx = 0. \tag{1.79}$$

Поскольку ток переносится только электронами или электронными дырками, т. е. имеет чисто электронную природу, то для плотности тока i можно записать

$$i = i_e = \frac{\sigma_e}{F}\frac{d\eta_e}{dx}, \tag{1.80}$$

где $\sigma_e = \sigma_{\oplus} + \sigma_{\ominus}$; η_e—электрохимический потенциал электронов.

Интегрирование по толщине l твердого электролита дает

$$i = \frac{1}{lF}\int\limits_{\eta'_e}^{\eta''_e} \sigma_e d\eta_e, \tag{1.81}$$

где η'_e и η''_e — электрохимические потенциалы электронов на обеих фазовых границах твердого электролита.

Разность электрохимических потенциалов электронов на границах твердого электролита можно связать с разностью химических потенциалов кислорода:

$$\mu''_{O_2} - \mu'_{O_2} = 2(\eta''_{O^{--}} - \eta'_{O^{--}}) - 4(\eta''_e - \eta'_e). \tag{1.82}$$

Используя уравнения (1.79) и (1.82), можно эту разность выразить через разность химических потенциалов кислорода:

$$\mu''_{O_2} - \mu'_{O_2} = -4(\eta''_e - \eta'_e). \tag{1.83}$$

Разность электрохимических потенциалов U между обоими электродами является мерой разности электрохимических потенциалов электронов:

$$-FU = \eta''_e - \eta'_e. \tag{1.84}$$

Из уравнений (1.83) и (1.84) следует

$$\mu''_{O_2} - \mu'_{O_2} = 4FV, \tag{1.85}$$

т. е. напряжение, приложенное к электродам ячейки (1.II), при стационарной поляризации является мерой разности химических потенциалов кислорода на обеих сторонах электролита. Так как химический потенциал кислорода на левом электроде задается, то U служит мерой установившегося химического по-

тенциала кислорода на правом электроде исследуемой цепи.
Из уравнений (1.81) и (1.83) вытекает

$$i = -\frac{1}{4Fl}\int_{\mu'_{O_2}}^{\mu''_{O_2}} \sigma_e d\mu_{O_2}. \tag{1.86}$$

Электронные проводимости $\sigma_\ominus$ и $\sigma_\oplus$ представляют собой функции химических потенциалов кислорода $(\sim P_{O_2}^{-1/4}$ и $P_{O_2}^{1/4})$. Дифференцирование уравнения (1.86) по μ''_{O_2} дает

$$\sigma_e(\mu_{O_2} = \mu''_{O_2}) = 4Fl\frac{di}{d\mu''_{O_2}}. \tag{1.87}$$

Используя уравнение (1.85), получаем

$$\sigma_e(\mu_{O_2} = \mu''_{O_2}) = -l\frac{di}{dV}. \tag{1.88}$$

Уравнения (1.87) и (1.88) уже пригодны для вычисления электронной проводимости как функции химических потенциалов кислорода. При учете [уравнения $\mu_{O_2} = \mu^\circ_{O_2} + RT\ln P_{O_2}$ из зависимостей $\sigma_\ominus \sim P_{O_2}^{-1/4}$ и $\sigma_\oplus \sim P_{O_2}^{1/4}$ следует

$$\sigma_\ominus = \sigma'_\ominus \exp\left(-\frac{\mu_{O_2} - \mu'_{O_2}}{4RT}\right); \tag{1.89}$$

$$\sigma_\oplus = \sigma'_\oplus \exp\left(\frac{\mu_{O_2} - \mu'_{O_2}}{4RT}\right); \tag{1.90}$$

$$\sigma_e = \sigma_\oplus + \sigma_\ominus. \tag{1.91}$$

Подстановка (1.91) в выражение (1.86) при учете уравнений (1.89), (1.90) и (1.85) дает

$$i_e = \frac{RT}{Fl}\left\{\sigma'_\ominus\left[\exp\left(-\frac{VF}{RT}\right) - 1\right] + \sigma'_\oplus\left[1 - \exp\left(\frac{VF}{RT}\right)\right]\right\}. \tag{1.92}$$

Это уравнение имеет два граничных случая для отрицательных значений V. В предположении, что на левом электроде доля проводимости электронных дырок $\sigma'_\oplus$ больше проводимости квазисвободных электронов $\sigma'_\ominus$, ток стремится к граничному значению:

$$i_e \simeq \frac{RT}{Fl}\sigma'_\oplus. \tag{1.93}$$

При больших абсолютных значениях V ток квазисвободных электронов становится основным и уравнение (1.92) принимает следующий вид:

$$i_e \simeq \frac{RT}{F,l}\sigma_\ominus \exp\left(-\frac{VF}{RT}\right), \tag{1.94}$$

соответственно

$$\lg i_e \simeq \lg\left(\frac{RT}{Fl}\sigma'_\ominus\right) - \frac{VF}{RT}. \tag{1.95}$$

Уравнения (1.93)—(1.95) пригодны для определения $\sigma'_\oplus$, $\sigma'_\ominus$ и $\sigma_\oplus$, $\sigma_\ominus$ как функции химических потенциалов кислорода μ_{O_2}.

Из уравнения (1.79) следует, что электрохимический потенциал ионов кислорода вдоль твердого электролита практически постоянен:

$$\eta_{O^{--}} \simeq \text{const}. \tag{1.96}$$

Из (1.79) следует также, что химический потенциал ионов кислорода (из-за их большой разупорядоченности в оксиде) можно принять практически за константу:

$$\mu_{O^{--}} \simeq \text{const}. \tag{1.97}$$

Электрохимический потенциал $\eta_{O^{--}}$ ионов кислорода можно разделить на химическую и электрическую составляющие:

$$\eta_{O^{--}} = \mu_{O^{--}} - 2F\varphi. \tag{1.98}$$

С помощью уравнений (1.96)—(1.98) получаем

$$\varphi \simeq \text{const}, \tag{1.99}$$

т. е. электрический потенциал φ вдоль электролита практически постоянен, или электролит практически свободен от поля.

Электрохимический потенциал электронов можно также разложить на химическую и электрическую составляющие:

$$\eta_e = \mu_e - F\varphi. \tag{1.100}$$

Из уравнений (1.99) и (1.100) следует

$$d\eta_e \simeq d\mu_e, \tag{1.101}$$

т. е. изменение электрохимического потенциала электронов соответствует изменению их химического потенциала. Квазисвободные электроны и электронные дырки движутся при перепаде химического потенциала, как при перепаде концентрации.

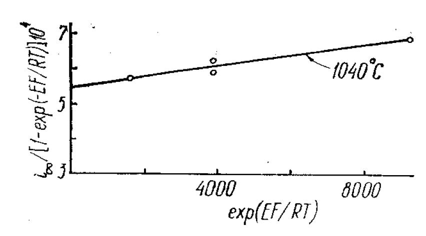


Рис. 1.5. Зависимость плотности электронного тока от приложенного напряжения к ячейке воздух $\overset{\oplus}{|}$ стабил. ZrO_2 $\overset{\ominus}{|}$ жидкий Pb [42]

Химический потенциал квазисвободных электронов и электронных дырок при применении больцмановского приближения запишется следующим образом:

$$\mu_e = \mu_\ominus = \overset{\circ}{\mu}_\ominus + RT\ln C_\ominus/\overset{\circ}{C}_\ominus; \qquad (1.102)$$

$$\mu_e = -\mu_\oplus = -\overset{\circ}{\mu}_\oplus - RT\ln C_\oplus/C'_\oplus. \qquad (1.103)$$

Представим уравнение (1.92) в виде

$$i_e = \frac{RT}{Fl}\{\sigma'_\ominus[\exp(-y)-1] + \sigma'_\oplus[1-\exp(y)]\}, \qquad (1.104)$$

где $y = VF/RT$. Разделив уравнение (1.104) на $(1-\exp y)$, получим

$$\frac{i_e}{1-\exp(y)} = \frac{RT}{Fl}[\sigma'_\oplus + \sigma'_\ominus\exp(-y)]. \qquad (1.105)$$

Графическое построение функции (1.105) в зависимости от $\exp(-y)$ (рис. 1.5) дает значение наклона прямой $RT\sigma'_\ominus/Fl$, т. е. из него можно определить электронную проводимость n-типа для давления P_{O_2} на равновесном электроде, а отрезок прямой на оси ординат соответствует значению $RT\sigma'_\oplus/Fl$, из которого можно вычислить электронную проводимость p-типа $\sigma'_\oplus$ при P'_{O_2}.

1.4.2. НЕСТАЦИОНАРНЫЕ УСЛОВИЯ

Из соотношений (1.69) и (1.70) видно, что постоянные кислородопроницаемости $\Pi_\ominus$ и $\Pi_\oplus$ зависят от коэффициентов диффузии электронов и электронных дырок и их концентраций. Для того чтобы узнать, какая из этих величин определяет энергию активации кислородопроницаемости, необходимо иметь метод, позволяющий определять $D_\ominus$, $C_\ominus$, $D_\oplus$, и $C_\oplus$. Один из таких методов — измерение переходных характеристик твердых электролитов в ячейке (1.I) в нестационарных условиях. Применительно к твердым электролитам с проводимостью по ионам кислорода этот метод рассмотрен в работах [35, 45—50].

При нестационарных измерениях исследуются временные изменения напряжения или тока гальванической цепи при переходе из одного стационарного состояния в другое после переключения тока или напряжения. Прерывание тока во внешней цепи вызывает выравнивание концентрации электронов в электролите. Из-за необходимости соблюдения условия электронейтральности наряду с током электронов имеет место и ток ионов кислорода. Оба тока равны по величине: $|i_e| = |i_{O^{--}}|$,

$$\sigma_e\,|\operatorname{grad}\eta_e| = \sigma_{O^{--}}\,|\operatorname{grad}\eta_{O^{--}}|. \qquad (1.106)$$

При $\sigma_e \ll \sigma_{O^{--}}$

$$|\operatorname{grad}\eta_e| \gg |\operatorname{grad}\eta_{O^{--}}|. \qquad (1.107)$$

В этом случае концентрационное выравнивание определяется диффузией электронных носителей тока. Перепад электрохимического потенциала практически исчезает.

Чтобы определить коэффициент диффузии D и подвижность электронов, необходимо решить диффузионную задачу:

$$\frac{\partial C_e}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C_e}{\partial x^2}. \qquad (1.108)$$

Смешанный полупроводник имеет толщину l, координата x начинается с левой стороны электролита на границе электролит — кислородный электрод (ячейка 1.II), t — время, $C_\ominus = C_e$ — концентрация квазисвободных электронов. Так как концентрация электронов на фазовой границе равновесного электрода $C'_\ominus$ значительно меньше, чем начальная концентрация на блокирующем электроде $C''_\ominus$, то концентрация в точках $x=0$ приравнивается нулю. Тогда начальными и граничными условиями будут следующие:

$$C_\ominus = C'_\ominus \text{ для } t=0 \text{ и } x=l;$$

$$C'_\ominus = 0 \text{ для } x=0 \text{ и } t>0;$$

$$\left.\frac{dC''_\ominus}{dx}\right|_{x=l} = 0 \text{ для } t>0.$$

Последнее граничное условие следует из того, что через поверхностную границу $x=l$ не проходит электронный ток.

Решение диффузионной задачи для $x=l$ имеет вид

$$C''_\ominus(t,\ x=l) = C''_\ominus(t=0,\ x=l) - \frac{\alpha C''(t=0,\ x=l)\sqrt{Dt}}{l},$$

$$\sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n\left[i\operatorname{erfc}\frac{2nl}{2\sqrt{Dt}} - i\operatorname{erfc}\frac{(2n+2)\,l}{2\sqrt{Dt}}\right], \qquad (1.109)$$

где

$$i\,\mathrm{erfc}\,x = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-x^2} - x\,\mathrm{erfc}\,x;$$

$$\mathrm{erfc}\,x = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_x^{\infty} e^{-\xi^2}d\xi.$$

Решением для малых времен является

$$C''_{\ominus}(t,\ x=l) = C''_{\ominus}(t=0,\ x=l)\left(1-\frac{2}{l}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}\right). \quad (1.110)$$

Измеренная разность потенциала (ЭДС ячейки 1.II), умноженная на число Фарадея (см. уравнения (1.84), и (1.101) и (1.102)), является мерой разности концентраций электронов на левой и правой фазовых границах электролита:

$$E = -\frac{RT}{\mathrm{F}}\ln\frac{C''_{\ominus}}{C'_{\ominus}}. \quad (1.111)$$

Для временной функции E можно записать

$$E(t) - E(t=0) = \frac{RT}{\mathrm{F}}\ln\frac{C''(t,\ x=l)}{C''(t=0,\ x=l)}. \quad (1.112)$$

Из этого выражения при использовании уравнения (1.110) получается

$$E(t) - E(t=0) = \frac{RT}{\mathrm{F}}\ln\left[1-\frac{2}{l}\left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2}\right]. \quad (1.113)$$

После ряда преобразований и дифференцирования получаем

$$\frac{dE}{dt^{1/2}} = -\frac{2RT}{\mathrm{F}l}\left(\frac{D}{\pi}\right)^{1/2}, \quad (1.114)$$

т. е. при прерывании тока E твердотельной цепи должна изменяться пропорционально корню квадратному от времени. Из этой зависимости можно определить коэффициент диффузии электронов D.

С помощью уравнения Нернста — Эйнштейна для электрической подвижности получаем

$$U_e = eD/kT, \quad (1.115)$$

где k — константа Больцмана; e — заряд.

Временная зависимость ЭДС ячейки (1.II) при доминировании в электролите электронной или дырочной проводимости

Превалирующие электронные частицы	Период действия	Временная зависимость	Выражение для коэффициента диффузии
Электроны	$t \ll l/D_e$ $E_0 > \frac{RT}{\mathrm{F}}$	$E_e(t) = E_0 + \frac{RT}{\mathrm{F}}\ln \times \left(1-\frac{2}{l}\sqrt{\frac{D_e t}{\pi}}\right) \simeq$ $\simeq E_0 + \frac{2RT}{\mathrm{F}}\sqrt{\frac{D_e t}{\pi}}$	$D_e = \frac{\pi}{4}\left(\frac{\mathrm{F}l}{RT}\right)^2 \times \left(\frac{dE}{d\sqrt{t}}\right)^2$ (A)
	$t > l^2/10D_eE_0$, $E(t) > \frac{RT}{E}$	$E_e(t) = E_0 + \frac{RT}{\mathrm{F}}\ln\frac{8}{\pi^2} - \frac{\pi^2 RTD_e}{4\mathrm{F}l^2}t$	$D_e = \frac{4\mathrm{F}l^2}{\pi^2 RT}\frac{dE}{dt}$ (B)
Электронные дырки	$t \ll l^2/D_{\oplus}$ $E_0\frac{RT}{\mathrm{F}}$	$E_{\oplus}(t) = E_0 - \frac{RT}{\mathrm{F}} \times \ln\left[1-\exp\left(\frac{E_0\mathrm{F}}{RT}\right)^2 \times \frac{2\sqrt{D_{\oplus}t}}{l\sqrt{\pi}}\right]$	$D_{\oplus} = \frac{\pi l^2}{4}\left[d\exp \times \left(-\frac{E\mathrm{F}}{RT}\right)^2 / d\sqrt{t}\right]^2$ (C)
	$t \gg l^2/10D_{\oplus}$	$\lg E_{\oplus}(t) = \lg\left\{\frac{8RT}{\pi^2\mathrm{F}} \times \left[1-\exp\left(-\frac{E_0F}{RT}\right)\right]\right\} - \frac{0{,}1086\,\pi^2 D_{\oplus}}{l^2}t$	$D_{\oplus} = -\frac{l^2}{0{,}1086\pi^2}$ (D)

В таблице приведены временные изменения ЭДС ячейки (1.II) для вычисления коэффициентов диффузии электронов и электронных дырок, полученные в работе [46].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wagner C. Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs // Zs. Phys. Chem. B. 1933. Bd. 21. S. 25—41.
2. Wagner C. Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs II. // Ibid. 1936. Bd 32, Hf. 6. S. 447—462.
3. Kroger F. A. Electronic Conductivity of Calcia-Stabilized Zirconia // J. Amer. Ceram. Soc. 1966. V. 49, N 4. P. 215—218.

4. Schmalzried H. Ionen- und Elektronenleitung in binären Oxiden und Ihre Untersuchung mittels EMK-Messungen // Zs. Phys. Chem. N. F. 1963. Bd 38, N 2. S. 87—102.
5. Subbarao E. C., Maiti H. S. Solid Electrolytes with oxygen ion conduction // Sol. State Ionics. 1984. V. 11, N 4. P. 317—338.
6. Nasrallah M. N., Douglass D. L. Ionic and Electronic Conductivity in Y_2O_3 — Doped Monoclinic ZrO_2 // J. Electrochem. Soc. 1974. V. 121, N 2. P. 255—262.
7. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов / Пер. с англ. М.: Мир, 1969.
8. Kumar A., Rajdev D., Douglass D. L. Effect of Oxide Defect Structure on the Electrical Properties of ZrO_2 // J. Amer. Ceram. Soc. Cer. Abstr. 1972. V. 55, N 9. P. 539—445.
9. Douglass D. L., Wagner C. The Oxidation of Oxygen-Deficient Zirconia and its Relationship to the Oxidation of Zirconium // J. Electrochem. Soc. 1966. V. 113, N 7. P. 671—676.
10. Hartmanova M. Solid Electrolytes with Oxygen ion Conductivity // Inter. Symp. on Sistems with Ionic Transport: Abstr. Bratislava, 1985. P. 3—12.
11. Poulton D. J., Smeltzer W. W. Oxygen Diffusion in Monoclinic Zirconia // J. Electrochem. Soc. 1970. V. 117, N 3. P. 378—381.
12. Lasker M. F., Rapp R. A. Mixed Conduction in ThO_2 and ThO_2—Y_2O_3 Solutions // Zs. Phys. Chem. N. F. 1966. Bd 49, Hf 3/5. S. 198—221.
13. Вечер А. А., Вечер Д. В. О переносе вещества сквозь твердый электролит гальванических элементов, применяющихся в термодинамических исследованиях // ДАН БССР. 1967. Т. 11, № 11. С. 610—612.
14. Iwase M., Mori T. Oxygen Permeability of Calcia-Stabilized Zirconia // Metall. Trans. B. 1978. V. 9B, N 3. P. 365—370.
15. Iwase M., Mori T. Oxygen Permeability of Calcia-Stabilized Zirconia at Low Oxygen Partial Pressures // Metall. Trans. B. 1978. V. 9 B, N 4. P. 653—656.
16. Гильдерман В. К., Гильмизянов Л., Неуймин А. Д., Пальгуев С. Ф. Кислородопроницаемость твердого электролита $0{,}85ZrO_2+0{,}15CaO$, обусловленная электронной проводимостью *n*-типа // Электрохимия. 1979. Т. 15, № 8. С. 1206—1209.
17. Hartung R., Mobius H. H. Bestimmung der Oxydationshalbleitung von ZrO_2 — Festelektroliten aus Permeabilitäts Daten // Zs. Phys. Chem. 1970. Bd 243, Hf. 1/2. S. 133—138.
18. Hartung R. Bestimmung der Reduktionshalbleitung in der Metastabilen Fluoritphase $Zr_{0,86}Mg_{0,14}O_{1,86}$ durch Messung von Sauerstoff-permeabilitäten // Zs. Phys. Chem. L. 1990. Bd 271, Hf. 1. S. 151—157.
19. Reetz T. Sauerstoffpermeabilität Oxidionenleitender Festelektrolyte // Zs. Phys. Chem. 1972. Bd. 249, Hf. 5/6. S. 369—375.
20. Möbius H.-H. Oxygen Current Density Coefficient of Oxidic Materials as a Parameter for selection in Development of electrodes with Solid Electrolytes // Inter. Soc. Electrochem. 37-th Meeting. Extended Abstr. Vilnius, 1986. V. 1. P. 136—139.
21. Schmalzried H. Transport Theory of Oxide Electrolytes // Sci. and Technol. [Zirconia. Proc. 1-st Inter. Conf. Cleveland, Ohio, June 16—18, 1980.]. Columbus, 1981. P. 254—271.
22. Kleitz M., Fernandes E., Fouletier J., Fabry P. Determination of Electronic Conductivities and Ionic Domains of ZrO_2—Y_2O_3 by Semipermeability Measurements // Ibid. P. 349—358.
23. Novothy J., Wagner I. B. Influence of the Surface on the Equilibration Kinetics of Nonstoichiometric Oxides // Oxidation of Metals. 1981. V. 15, N 1/2. P. 169—190.
24. Fouletier J., Fabry P., Kleitz M. Electrochemical Semipermeability and the Electrode Microsystem in Solid Oxide Electrolyte Cells // J. Electrochem. Soc. 1976. V. 123, N 2. P. 204—213.
25. Гильдерман В. К., Неуймин А. Д., Пальгуев С. Ф. Кислородопроницаемость твердых электролитов из двуокиси циркония, стабилизированной окислами скандия и кальция // ДАН СССР. 1974. Т. 218, № 1. С. 133—136.
26. Гильдерман В. К., Неуймин А. Д., Пальгуев С. Ф. Кислородопроницаемость керамики на основе ZrO_2 // Тр. Ин-та электрохим. УНЦ АН СССР. 1974. Вып. 21. С. 118—125.
27. Palguev S. F., Gilderman V. K., Neujmin A. D. Oxygen Permeability of Stabilized Zirconia Solid Electrolytes // J. Electrochem. Soc. 1975. V. 122, N 6. P. 745—748.
28. Dou S., Masson C. R., Pacey P. D. Mechanism of Oxygen Permeation Through Lime-Stabilized Zirconia // J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132, N 8. P. 1843—1849.
29. Аржанников В. А., Неуймин А. Д., Аржанников А. А. Исследование кислородопроницаемости смешанных манганитов и кобальтитов лантана — стронция // Твердые электролиты: Тезисы докладов Восьмой Всесоюзной конференции по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. Ленинград, 11—13 сентября 1983 г. Л., 1984. С. 6—7.
30. Schmalzried H. Über Zirkondioxyd als Elektrolyt für Elektrochemische Untersuchungen bei höheren Temperaturen // Zs. Electrochem. Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chem. 1962. Bd 66, N 7. S. 572—576.
31. Heyne L., Beekmans N. M. Electronic Transport in Calcia-Stabilized Zirconia // Proc. Brit. Ceram. Soc. 1971. N 19. P. 229—263.
32. Hebb M. H. Electrical Conductivity of Silver Sulfide // J. Chem. Physics. 1952. N 20. P. 185—190.
33. Wagner C. Galvanic cells with solid electrolytes involving ionic and electronic conductivity // Proc. 7-th Meeting Intern, Comm. Electrochem. Thermodynam. Kinetics. 1957. P. 361—377.
34. Wang C., Xu H., Wen Y. A Study of the Solid Electrolyte Y_2O_3 — Doped $CaZrO_3$ // Sol. State Ionics. 1988. V. 28—30. P. 542—545.
35. Burke L. D., Rickert H., Steiner R. Electrochemische Untersuchungen zur Teilleitfahigkeit, Beveglichkeit und Konzentration der Elektronen und Defektelektronen in Dotierten Zirkondioxid und Thoriumdioxid // Zs. Phys. Chem. N. F. 1971. Bd 74, Hf. 3/6. S. 146—167.
36. Вечер А. А., Савицкий А. А., Шишков Н. В. и др. Электронный параметр переноса в твердом электролите на основе диоксида тория // Неорган. мат-лы. 1980. Т. 16, № 9. С. 1572—1575.
37. Patterson J. W., Bogren E. C., Rapp R. A. Mixed Conduction in $Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,85}$ and $Th_{0,85}Y_{0,15}O_{1,925}$ Solid Electrolytes // J. Electrochem. Soc. 1967. V. 114, N 7. P. 752—758.
38. Etsell T. N., Flengas S. N. N-type Conductivity in Stabilized Zirconia Solid Electrolytes // Ibid. 1972. V. 119, N 1. P. 1—7.
39. Brook R. J., Pelzmann W. L., Kröger F. A. Platinum Electrodes and Calcia-Stabilized Zirconia. The Relation between Electrode Processes and Electrode Structure // Ibid. 1971. V. 118, N 2. P. 185—192.
40. Giddings R., Gordon R. S. Solid-State Coulometric Titration: Critical Analises and Application to Wüstite // Ibid. 1974. V. 121, N 6. P. 793—800.
41. Janke D., Fischer W. A. Parameter P_e, Elektronenteilleitfähigkeit in $ZrO_2(CaO)$ und $ThO_2(Y_2O_3)$ — Festelektrolyten bei 1200 bis 1650 °C // Arch. Eisenhütt. 1975. Bd 45, N 8. S. 477—482.
42. Friedman L. M., Oberg K. E., Boorstein W. M., Rapp R. A. Electronic Cunductivities of Commercial ZrO_2+3 to 4 wt pct CaO Electrolites // J. Metal. Trans. AIME. 1973. V. 4, N 1. P. 69—74.
43. Савицкий А. А., Самохвал В. В., Вечер А. А. Поляризационные измерения параметров твердых окисных электролитов // Тез. докл. Шестой всесоюз. конф. по физ. химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. Киев, 1976. Ч. 2. С. 142—143.
44. Караваев Ю. Н., Неуймин А. Д. Модифицированный вариант метода для исследования проводимости твердого электролита // Высокотемпературная физическая химия и электрохимия: [Тез. докл. 4-й Урал. конф. по

высокотемпературн. физ. химии и электрохимии]. Свердловск, 1985. Ч. II С. 185—186.
45. Hartung R. Bestimmung der Elektronenteilleitfahigkeit des Festelektrolyten $Zr_{0,82}Y_{0,10}Mg_{0,08}O_{1,87}$ nach der Hebb-Wagnerschen Polarisationsmethode // Zs. Phys. Chem. Leipzig. 1973. Bd 254, Hf. 5/6. S. 393—410.
46. Weppner W. Electrochemical Transient Investigations of the Diffusion and Concentration of Electrons in Yttria Stabilized Zirconia — Solid Electrolytes // Zs. Naturforsch. 1976. Bd 31a, Hf. 11. S. 1336—1343.
47. Weppner W. Voltage Relaxation Measurements of the Electron and Hole Mobilities in Yttria — Doped Zirconia // Electrochim. Acta. 1977. V. 22, N 11. P. 721—727.
48. Heitkamp D. Beweglichkeit der Minoritatsträger in Ionen Kristallen // Zs. Phys. Chem. N. F. 1960. Bd 25, N 2. S. 108—115.
49. Riess I. Current-Voltage Relation and Charge Distribution in mixed Ionic — Electronic Solid Conductors // J. Phys. Chem. Sol. 1986. V. 47, N 2. P. 129—138.
50. Rickert H., Weppner W. Elektrochemische Untersuchung der Chemischen Diffusion in Wustit mit Hilfe eines Oxidischen Festelektrolyten // Zs. Naturforsch. 1974. Bd 29 A, N 12. S. 1849—1859.

Глава 2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

2.1. ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ МЕМБРАН, ОБУСЛОВЛЕННАЯ НАЛИЧИЕМ ПОРИСТОСТИ

Сквозная пористость исследуемых образцов может значительно исказить значения констант кислородопроницаемости оксидов. Один из методов определения проницаемости мембран, обусловленной их сквозной пористостью,— измерение газопроницаемости образцов по отношению к другим газам, например к CO, CO_2, N_2, Ar, He и т. д., как это сделано в работах [1, 2]. Если поток газа значительно меньше потока, который наблюдается для мембраны при перепаде давления кислорода на ней, то можно считать, что кислородопроницаемость оксидного материала обусловлена практически только переносом ионов кислорода и электронных дефектов через оксид. Кроме того, по характеру зависимости газопроницаемости от перепада давления кислорода на мембране и температуры можно выяснить, проходит ли кислород по порам или диффундирует через твердое тело.

В работах [3, 4] показано, что при истечении газа в кнудсеновском (или молекулярном) режиме проницаемость по отношению к газу описывается выражением

$$J = \frac{dn}{dt} = \frac{K_M (P_2 - P_1) S}{L \sqrt{MRT}}, \tag{2.1}$$

для вязкостного истечения газа

$$J = \frac{dn}{dt} = \frac{K_\eta (P_2 - P_1) 1/2 (P_2 + P_1) S}{LRT\eta}, \tag{2.2}$$

где M — молекулярный вес газа; η — коэффициент вязкости; S — поперечное сечение мембраны; L — ее толщина; P_1 и P_2 — давления газа с входной и выходной сторон мембраны соответ-

ственно; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; $K_м$ и K_η — константы проницаемости для молекулярного и вязкостного истечения газа соответственно.

2.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТОКА КИСЛОРОДА, ПРОНИКШЕГО ЧЕРЕЗ МЕМБРАНУ, С ПРИМЕНЕНИЕМ НЕСУЩЕГО ГАЗА

2.2.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТОКА КИСЛОРОДА ПО ВЕЛИЧИНЕ ОКИСЛИВШЕГОСЯ МЕТАЛЛА В НЕСУЩЕМ ГАЗЕ

Данный метод описан в работе [5]. Ячейку для измерений потока кислорода, проникшего через образец (рис. 2.1), помещают в электрическую печь. Вовнутрь керамической трубки подают сухой аргон. Скорость его потока измеряется в литрах в час. С наружной стороны мембрана омывается сухим кислородом под определенным давлением. Кислород, продиффундировавший сквозь стенку образца, уносится из ячейки током аргона. Затем аргон пропускают через нагретые кварцевые пробирки, содержащие, например, титановую губку. По привесу пробирок с титановой губкой определяют количество кислорода, проникшего в аргон за счет диффузии через стенку пробирки.

Для подтверждения полного поглощения кислорода титановой губкой проводят дополнительный опыт. Две кварцевые трубки соединяют последовательно. Если привес наблюдается только у первой трубки, а у второй отсутствует, то это доказывает, что произошло полное улавливание кислорода из аргона. Первые порции аргона после его прохождения через ячейку при каждом измерении выпускают в воздух, чтобы обеспечить стационарное состояние. Затем газ из ячейки пропускают через предварительно промытую аргоном кварцевую трубку с титановой губкой. Количество продиффундировавшего кислорода через мембрану равно привесу титановой губки:

$$m_{O_2} = \Delta m_{Ti+TiO_2}.$$

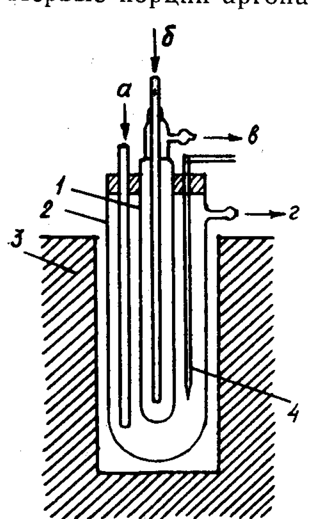


Рис. 2.1. Ячейка для измерения газопроницаемости трубок из стабилизированной двуокиси циркония [5]:

1 — керамическая трубка, *2* — кварцевая пробирка, *3* — электропечь, *4* — термопара; *а* — вход кислорода, *б* — вход аргона, *в* — выход аргона к потенциометру, *г* — выход кислорода

Поток кислорода через мембрану равен

$$J\,(г/с) = \frac{\Delta m_{Ti+TiO_2}}{\Delta t}, \qquad (2.3)$$

или

$$J\,(см^3/с) = \frac{\Delta m_{Ti+TiO_2} 2{,}24\cdot 10^4}{\Delta t\cdot 32}, \qquad (2.4)$$

где 32 — молекулярный вес кислорода; $2{,}24\cdot10^4$ — объем одной грамм-молекулы кислорода при нормальных условиях; t — время, с.

2.2.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ МЕМБРАНЫ С ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКОЙ В НЕСУЩЕМ ГАЗЕ

Кислородопроницаемость оксидов с встроенными потенциометрическими ячейками в поток несущего газа определялась в работах [6—11]. Экспериментальная ячейка показана на рис. 2.2 [9].

ЭДС гальванической цепи описывается соотношением Нернста для концентрационной ячейки

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P^{\circ}_{O_2}}{P^{*}_{O_2}}, \qquad (2.5)$$

где T — абсолютная температура.

В случае, когда воздух является электродом сравнения, а температура на электродах потенциометрической ячейки поддерживается постоянной, ЭДС пропорциональна логарифму неизвестного парциального давления кислорода $P^{*}_{O_2}$, атм:

$$E = 0{,}003369T - 0{,}0496T \lg P^{*}_{O_2}\ (мВ). \qquad (2.6)$$

Для определения содержания продиффундировавшего кислорода в несущем газе необходимо использовать инертный газ с возможно меньшим содержанием свободного кислорода, например особо чистые аргон, гелий или азот. При прохождении несущего газа с внутренней стороны образца, омываемого с наружной стороны воздухом, повышение парциального давления кислорода в несущем газе будет тем больше, чем меньше скорость потока, чем больше площадь образца и меньше толщина мембраны.

Скорость потока кислорода, продиффундировавшего через образец, равна

$$J = V\,\Delta P/P \quad (см^3/с), \qquad (2.7)$$

где V — скорость несущего газа, см³/с; ΔP — изменение давления кислорода в несущем газе, атм; P — общее давление несущего газа, атм.

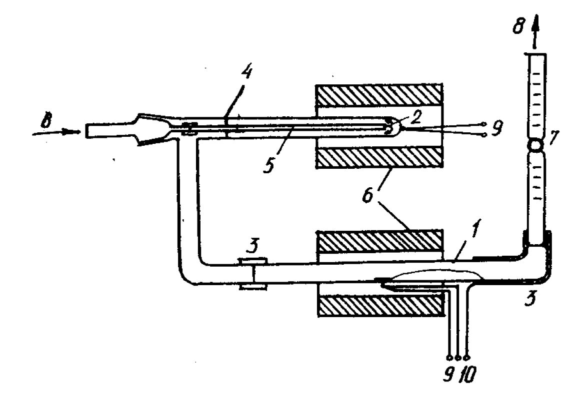


Рис. 2.2. Измерительная система для определения кислородопроницаемости керамической трубки [9]:

1 — измерительная ячейка, *2* — исследуемая трубка, *3* — резиновое уплотнение, *4* — узел соединения, *5* — керамическая трубка, *6* — печь, *7* — ротаметр, *8* — анализируемый газ, *9* — термопара, *10* — потенциометрические зонды

Изменение парциального давления кислорода в несущем газе приводит к изменению ЭДС твердоэлектролитной потенциометрической ячейки, встроенной в поток несущего газа:

$$\Delta E = -0{,}0496T \lg\left(\frac{\Delta P_{O_2}}{P^*_{O_2}} + 1\right) (\text{мВ}). \qquad (2.8)$$

Из уравнения (2.8) легко получить

$$\Delta P_{O_2} = P^{\bullet}_{O_2} \cdot (10^{-\Delta E/0{,}0496T} - 1). \qquad (2.9)$$

Подстановка уравнения (2.9) в соотношение (2.7) дает следующее выражение для потока кислорода:

$$J = \frac{VP^*_{O_2}}{P}(10^{-\Delta E/0{,}0496T} - 1). \qquad (2.10)$$

2.2.3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ НЕСУЩЕГО ГАЗА ГАЗОВОЙ СМЕСИ H_2+H_2O

Для определения кислородопроницаемости твердых оксидных электролитов с применением в качестве несущей газовой смеси H_2+H_2O использовали два типа диффузионных ячеек [12, 13]. Диффузионная ячейка первого типа представлена на рис. 2.3 [12]. Мембрана из стабилизированного диоксида циркония, имеющая форму пробирки, помещается в высокотемпературную печь. Пары воды вводятся в пространство исследуемой трубки с определенной скоростью. Парциальное давление кислорода во внутренней части пробирки $P^{I}_{O_2}$ связано с константой диссоциации паров воды в соответствии с реакцией

$$H_2O \rightleftarrows H_2 + 1/2O_2 \qquad (2.11)$$

и должно определяться соотношением

$$P^{I}_{O_2} = K^2 \cdot P^2_{H_2O} \cdot P^{-2}_{H_2}, \qquad (2.12)$$

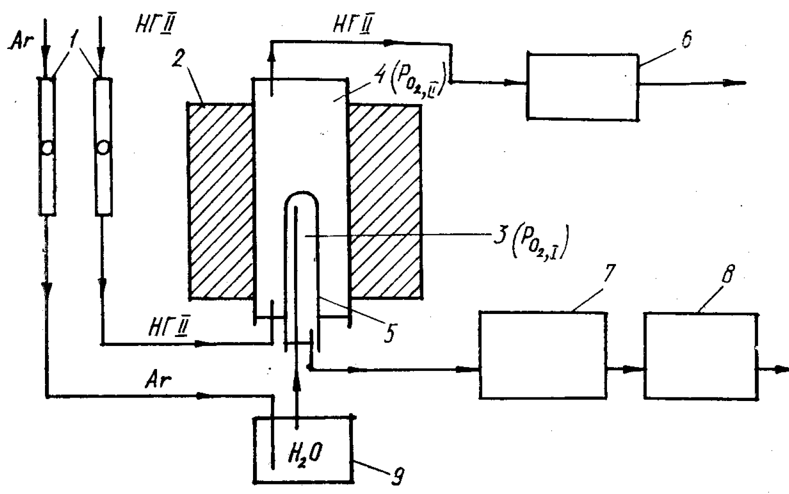


Рис. 2.3. Измерительная ячейка для определения кислородопроницаемости твердых оксидных электролитов с несущим газом (НГ) H_2+H_2O [12]:

1 — ротаметры, *2* — печь, *3* — пространство $I(P_{O_2^I})$, *4* — пространство $II(P_{O_2^{II}})$, *5* — твердый электролит, *6* — кислородный датчик, *7* — конденсатор, *8* — газофазовый хроматограф, *9* — сатуратор

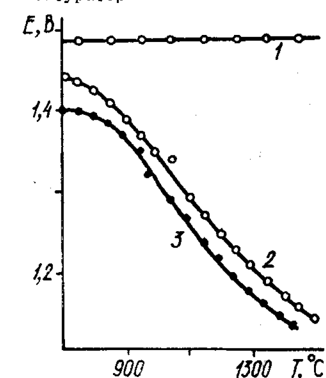


Рис. 2.4. Зависимость ЭДС электрохимических датчиков кислорода от температуры пробирки [13]:

1 — на входе, *2*, *3* — на выходе при разных расходах газа

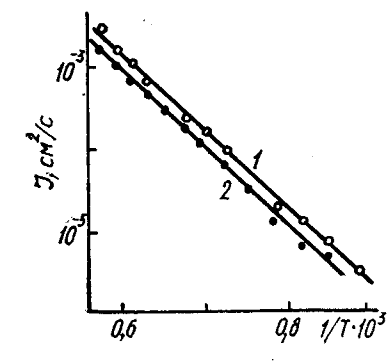


Рис. 2.5. Температурная зависимость потока кислорода через исследуемую трубку при расходах газовой смеси H_2+H_2O 440 (*1*) и 150 (*2*) мл/мин [13]

где K — константа равновесия реакции диссоциации паров воды; P_{H_2O} и P_{H_2} — парциальные давления паров воды и водорода в пространстве I.

В пространство II ячейки подается эквимолярная смесь $CO+CO_2$. Буферная емкость для нее должна быть достаточно большой, чтобы поддерживать в этом пространстве парциальное давление кислорода $P_{O_2}^{II}$ меньшее, чем $P_{O_2}^{I}$. Градиент давления кислорода, осуществленный таким образом, позволяет кислороду, возникающему при диссоциации паров воды, диффундировать через стенки пробирки из стабилизированного диоксида циркония. Результирующий поток кислорода можно измерить путем определения количества водорода, выделившегося из пространства I с помощью газового хроматографа. В соответствии со стехиометрическим соотношением при стационарных условиях поток водорода J_{H_2}, выделившегося из реактора, в 2 раза больше потока кислорода J_{O_2}, проникшего через эффективную площадь S пробирки, см², толщиной l, см:

$$J_{H_2} = 2J_{O_2} = 2I_{O_2}S/l. \qquad (2.13)$$

Ячейку другого типа исследовали авторы [13], также используя в качестве мембран, разделяющих пространства I и II, пробирки из стабилизированного диоксида циркония. Пространство I находилось снаружи на воздухе, а пространство II — внутри пробирки, в которую подавали с определенной скоростью водород с малым содержанием паров воды при общем давлении примерно 1 атм. Содержание паров воды в газовой смеси вода/водород (т. е. парциальное давление кислорода) на входе и выходе пробирки контролировали электрохимическими датчиками кислорода с твердым оксидным электролитом, которые находились в термостатах при температурах, значительно меньших, чем температура исследуемой пробирки.

Поток кислорода через пробирку определяли по соотношению

$$J_{O_2} = (P_{H_2O}^{вых} - P_{H_2O}^{вх})\,Vl/2S, \qquad (2.14)$$

где V — скорость газовой смеси H_2+H_2O через пробирку, см³/с; $P_{H_2O}^{вых}$ и $P_{H_2O}^{вх}$ — давление паров воды в газовой смеси при выходе и входе исследуемой пробирки, атм.

Для определения концентрации паров воды в газовой смеси использовали соотношение для ЭДС электрохимического датчика кислорода, полученное в работе [14]:

$$E = 1290 - 0{,}0992 \lg \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} T \text{ (мВ)}. \qquad (2.15)$$

На рис. 2.4 [13] представлены результаты измерений ЭДС входного и выходного электрохимических датчиков кислорода в зависимости от температуры пробирки при различных расходах газа, пропускаемого через нее. Видно, что ЭДС выходного датчика существенно уменьшается с увеличением температуры пробирки и зависит от скорости потока восстановительного газа.

Изменение скорости подачи газовой смеси H_2+H_2O вызывает изменение потока кислорода J_{O_2} через мембрану. Это связано с тем, что с увеличением скорости подачи газовой смеси давление кислорода в ней уменьшается, что приводит к росту кислородопроницаемости. На рис. 2.5 [13] в качестве подтверждения этого приведена температурная зависимость проницаемости трубки для двух разных расходов газа.

Для вычисления действительного среднего давления $P_{O_2}^{cd}$ кислорода в пространстве II при соответствующей температуре исследования использовали концентрацию паров воды и константу равновесия для реакции горения водорода [14]:

$$\lg \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2 P_{O_2}} = -2{,}947 + \frac{13008}{T} \pm 0{,}005. \qquad (2.16)$$

2.2.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ ОКСИДОВ С КИСЛОРОДНЫМ НАСОСОМ В НЕСУЩЕМ ГАЗЕ

Чтобы избежать ошибки в измерениях давления кислорода в несущем газе, в работе [10] был предложен другой способ определения кислородопроницаемости. Измерительная газовая схема приведена на рис. 2.6 [10]. Несущий газ (аргон, гелий, азот, смесь водорода и паров воды) после прохождения через исследуемую ячейку восстанавливается кислородным насосом. Ток восстановления I контролируется таким образом, чтобы ЭДС датчика кислорода, установленного в выходящем газовом потоке, была точно равна ЭДС датчика кислорода, находящегося во входном газовом потоке. Тогда количество кислорода, откаченного насосом, будет эквивалентно кислородопроницае-

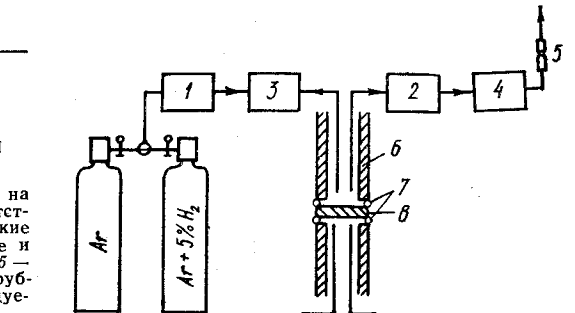


Рис. 2.6. Измерительная схема:

1, 2 — кислородные насосы на входе и выходе газа соответственно, *3, 4* — электрохимические датчики кислорода на входе и выходе газа соответственно, *5* — ротаметр, *6* — керамические трубки, *7* — шайба Pt, *8* — исследуемый образец [10]

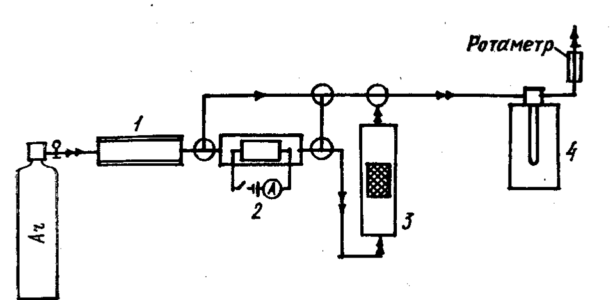


Рис. 2.7. Газовая схема для определения нестехиометрии оксида:

1 — кислородный насос, 2 — геттер кислорода, 3 — измерительная ячейка, 4 — кислородный датчик

мости мембраны и вычисляется, согласно закону Фарадея, по соотношению

$$J_{O_2} = I/4F. \quad (2.17)$$

2.2.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТКЛОНЕНИЯ ОТ СТЕХИОМЕТРИИ ОКСИДОВ С ПОМОЩЬЮ НЕСУЩЕГО ГАЗА

Данный метод для определения малых отклонений от стехиометрии твердых кислородпроводящих электролитов на основе диоксида циркония использован в работах [15—17]. Экспериментальная газовая установка (рис. 2.7 [15]) состоит из газовой цепи, включающей в себя кислородный датчик и точный измеритель потока, соединенные последовательно друг с другом. Содержание кислорода в инертной атмосфере устанавливается электрохимическим насосом и регистрируется кислородным датчиком. Результирующее значение ЭДС датчика измеряется и записывается во времени t. Отклонение от стехиометрии Δx вычисляется компьютерным интегрированием по уравнению

$$\Delta x = 0{,}01786 \frac{M}{m} D \int_0^{\tau} \left\{ \exp\left[\frac{4F}{RT} E(t)\right] - \exp\left[\frac{4F}{RT} E_0\right]\right\} dt, \quad (2.18)$$

где m — масса образца; M — молекулярный вес оксида; D — скорость потока газа, л/ч; T — температура; F — константа Фарадея; E_0 — ЭДС датчика перед процессом восстановления образца.

2.3. РАДИОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Этот метод, описанный в работе [18], позволяет в одном эксперименте определять коэффициент диффузии, константу проницаемости и растворимости газа. Центральной частью аппаратуры для метода проницаемости является диффузионная ячейка, разделенная мембраной на две камеры: резервуар и приемник. В начальный момент в резервуар вводится газ и изучается процесс его прохождения в приемник. В интегральном варианте регистрируется изменение во времени количества газа в приемнике, в дифференциальном — изменение потока газа через мембрану.

Характерной особенностью радиометрических установок для определения проницаемости является наличие в них двух детекторов радиоактивных излучений. Конструктивно детекторы либо составляют одно целое с диффузионной ячейкой, либо вынесены за ее пределы. В первом случае возможна регистрация активности газа непосредственно в мембране, во втором — расширяется исследуемый интервал температур. Активности газа и температуры по обе стороны мембраны регистрируются автоматически.

Радиотехнические установки легко совмещаются с масс-спектрометрической и газохроматографической аппаратурой. Наличие двух детекторов существенно расширяет возможности установки, облегчается расчет констант проницаемости. Вычисления коэффициентов диффузии могут проводиться по данным, зарегистрированным детектором в приемнике или в резервуаре, а также по данным обоих детекторов. Радиохимические методы позволяют изучать процессы на входе и выходе мембраны, а также непосредственно в твердой фазе.

2.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ ОКСИДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

Установка для определения кислородопроницаемости оксидов с помощью масс-спектрометра [19] схематически изображена на рис. 2.8. Проницаемость образцов определяется путем впуска кислорода с постоянным давлением вовнутрь трубки и измерения газового потока из диффузионной ячейки. Для количественных результатов давление ионов в вакуумной системе I калибровалось в значениях газового потока. Чтобы определить газовый поток, примерно 1 % его впускали в масс-спектро-

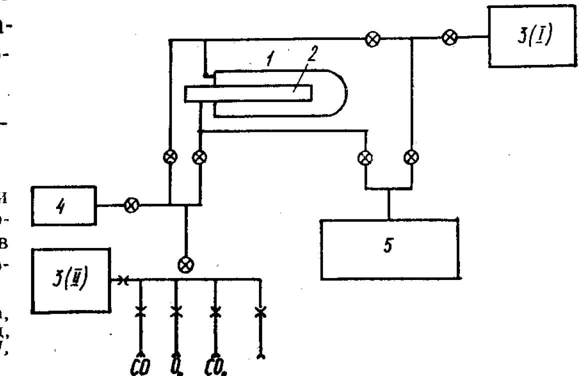


Рис. 2.8. Схема установки для измерения кислородопроницаемости оксидов с помощью масс-спектрометра:

1 — диффузионная ячейка, 2 — исследуемый образец, 3 — вакуумные системы I, II, 4 — вакуумный насос, 5 — масс-спектрометр [19]

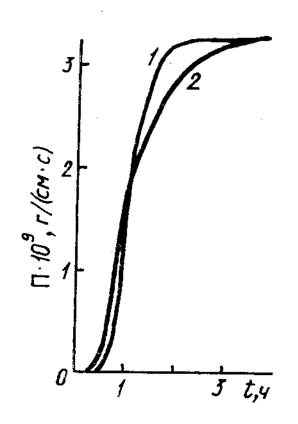


Рис. 2.9. Зависимость кислородопроницаемости стабилизированного диоксида циркония от времени [19]:
1 — экспериментальная, *2* — теоретическая

метр. Кислород, который продиффундировал через образец, сразу реагировал с горячим графитовым нагревателем, образуя газ, содержащий более 99 % CO со следами CO_2 и воды. Чтобы определить влияние давления CO с другой стороны трубки, закрывали клапан в вакуумируемой линии, так что давление изменялось от 2×10^{-3} до 5×10^{-1} торр. Изменений в проницаемости не наблюдалось. Открытая пористость образцов быстро проверялась путем использования аргона, азота, гелия.

На рис. 2.9 [19] представлена типичная кривая скорости проникновения кислорода через трубку твердого оксидного электролита на основе диоксида циркония как функция времени, после того, как кислород впускался вовнутрь трубки. Приведена также теоретическая кривая, полученная в [19] для условий, когда проницаемость определяется диффузией кислорода в твердом теле и $C=0$ для $0<x<l$ при $t=0$, $C_1\ll C_2$ ($C=C_1$ при $x=0$ для всех t, $C=C_2$ при $x=l$ для всех t). Теоретическая и экспериментальная кривые совпадают при $t=0$, $t=\infty$ и $t=t_{1/2}$ ($t_{1/2}$ — время, при котором кислородопроницаемость достигает половины значения стационарного состояния).

Авторами [19] получено следующее выражение для коэффициента диффузии:

$$D=1{,}36l/\pi\cdot t_{1/2}\ (\text{см}^2/\text{с}). \quad (2.19)$$

2.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ С ПРИМЕНЕНИЕМ КАЛИБРОВАННОГО ОБЪЕМА

2.5.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ И КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ ПО УВЕЛИЧЕНИЮ ДАВЛЕНИЯ В КАЛИБРОВАННОМ ОБЪЕМЕ, ПРИСОЕДИНЕННОМ К ВЫХОДНОЙ СТОРОНЕ МЕМБРАНЫ

При определении потока продиффундировавшего через мембрану газа применяется способ измерения его объема с помощью калиброванного объема [1, 3, 4, 20—27].

Экспериментальное определение потока газа через мембрану становится возможно в данном случае благодаря существованию простой связи между количеством газа M, продиффундировавшего через образец за время t, и приростом давления ΔP в калиброванном объеме, в котором газ собирается и измеряется:

$$M=V\Delta P\mu/RT\rho. \quad (2.20)$$

Здесь μ, R, V, ρ, T — соответственно молекулярный вес газа, универсальная газовая постоянная, объем калиброванного сосуда, плотность газа, прошедшего через мембрану при нормальных условиях, и его температура в сборной части калиброванного объема.

Мерой газопроницаемости при стационарном потоке через мембрану может служить скорость проникновения газа I, численно равная его количеству, прошедшему через мембрану толщиной, равной единице, и единичной площадью, перпендикулярной градиенту концентрации, при температуре T и разности давлений газа на входе и выходе мембраны:

$$I=Ml/St, \quad (2.21)$$

где M, см³,— полное количество газа, прошедшего за время t, с, через сечение S, см², мембраны толщиной l, см, при нормальных условиях.

Объединение соотношений (2.20) и (2.21) дает выражение для потока

$$I=V\mu\Delta Pl/RTS\rho t\ (\text{см}^3/\text{с}). \quad (2.22)$$

Для определения низких значений проницаемости предпочтительно, чтобы измерительная ячейка (калиброванный объем) находилась под вакуумом. Тогда возможно использовать высокочувствительную вакуумную измерительную технику. При этом калиброванный объем должен быть подсоединен с выходной стороны мембраны, периодически подключаться к диффузионному или форвакуумному насосу и отсекаться системой кранов от вакуумных насосов в момент измерения давления. Для регистрации давления в отвакуумированном объеме используются различные манометры. Конкретные схемы установок и их описание можно найти в работах [24, 28].

При небольших значениях газопроницаемости, обусловливающих изменение давления в изолированной системе в пределах очень малых его значений, перепад давления газа между наружной и внутренней частью измерительной системы можно считать практически постоянным, т. е. газопроницаемость определяется только входным давлением газа на мембране. Если газопроницаемость происходит в молекулярном, или кнудсеновском, режиме, когда поток газа через мембрану имеет вид

$$I=\Pi\cdot P^{\text{вх}}, \quad (2.23)$$

то константа проницаемости П с использованием соотношения (2.22) определится выражением

$$П = \frac{V\mu\Delta Pl}{RTS\rho tP^{вх}}\ [см^2/(с \cdot атм)], \qquad (2.24)$$

или

$$П = K/P^{вх} \cdot \Delta P/t, \qquad (2.25)$$

где

$$K = V\mu l/RTS \cdot \rho.$$

Если кислородопроницаемость твердого оксидного электролита обусловлена диффузией электронных дырок через мембрану, а в стационарных условиях при $(P^{вх})^{1/4} \gg (P^{вых})^{1/4}$

$$T = П_{\oplus}[(P^{вх})^{1/4} - (P^{вых})^{1/4}] = П_{\oplus}(P^{вх})^{1/4}, \qquad (2.26)$$

то константа кислородопроницаемости будет определяться следующим соотношением:

$$П_{\oplus} = \frac{V\mu\Delta Pl}{RTS\rho t(P^{вх})^{1/4}}[см^2/(с \cdot атм^{1/4})]. \qquad (2.27)$$

Из соотношений (2.27) и (2.24) видно, что определение проницаемости сводится к измерению параметров установки и мембраны, а также скорости увеличения давления ($\Delta P/t$) в сборном устройстве.

2.5.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА ПО ИЗМЕНЕНИЮ ДАВЛЕНИЯ В КАЛИБРОВАННОМ ОБЪЕМЕ ВО ВРЕМЕНИ

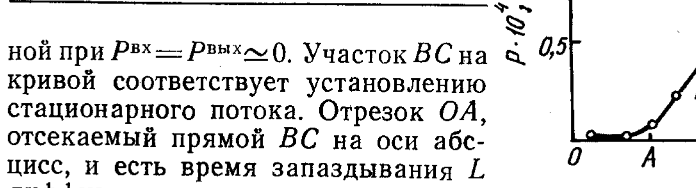
При измерении скорости потока газа сквозь мембрану, в которой он растворяется, между моментом соприкосновения газа с мембраной и моментом его выхода из нее с установившейся скоростью проходит промежуток времени L. Бэррер [23] определяет его величину начальными концентрациями газа на входе C_1, выходе C_2 и внутри мембраны C_0, параметрами мембраны и коэффициентами диффузии. В случае, когда концентрация на входе больше, чем на выходе, что в свою очередь равно концентрации внутри мембраны, L определяется простым выражением

$$L = l^2/6D \qquad (2.28)$$

(l — толщина мембраны, см), которое позволяет легко определить коэффициент диффузии.

В качестве примера на рис. 2.10 [1] представлен график изменения давления кислорода в калиброванном объеме во времени после подачи кислорода на вход мембраны из стабилизированного диоксида циркония [1], предварительно выдержан-

Рис. 2.10. Характер изменения давления в калиброванном объеме во времени для пробирки из стабилизированного диоксида циркония [1]



ной при $P^{вх} = P^{вых} \simeq 0$. Участок BC на кривой соответствует установлению стационарного потока. Отрезок OA, отсекаемый прямой BC на оси абсцисс, и есть время запаздывания L диффузионного процесса, описываемое соотношением (2.38) (если $C_2 \simeq 0$ и $C_1 > C_2$), которое может быть использовано для определения коэффициента диффузии.

2.5.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ ПО УМЕНЬШЕНИЮ ДАВЛЕНИЯ В КАЛИБРОВАННОМ ОБЪЕМЕ, ПРИСОЕДИНЕННОМ К ВХОДНОЙ СТОРОНЕ МЕМБРАНЫ

При измерениях больших значений газопроницаемости лучше использовать калиброванный объем со стороны больших давлений газа, т. е. присоединить его к входной стороне мембраны, как это сделано в работе [3].

Устройство для определения потока по уменьшению давления в калиброванном объеме со стороны мембраны с высоким давлением приведено на рис. 2.11 [3]. Из объема, состоящего из нескольких калиброванных емкостей и объема подсоединяющей трубки, газ выкачивался вакуумным насосом через исследуемый образец в вакуумное пространство. Емкости устроены таким образом, что удобный для измерения проницаемости газа калиброванный объем может быть подсоединен с входной стороны исследуемой мембраны. Закрытый U-образный капиллярный манометр отслеживает уменьшение давления в ка-

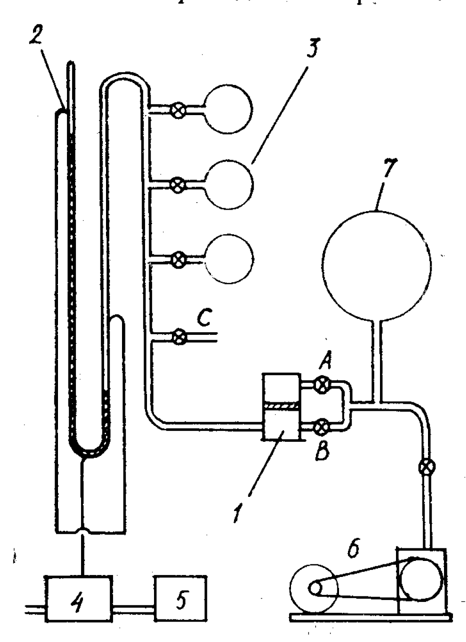


Рис. 2.11. Система для измерения проницаемости:

1 — держатель образца, 2 — манометр, 3, 7 — калиброванные объемы, 4 — реле, 5 — таймер, 6 — насос, A, B, C — краны

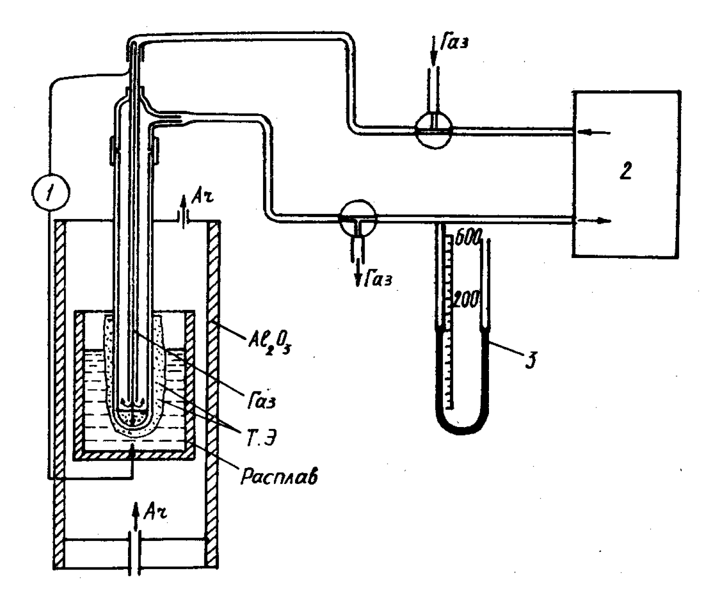


Рис. 2.12. Установка для измерения кислородопроницаемости образцов:
1 — вольтметр, *2* — циркуляционный насос, *3* — манометр [30]

либрованном объеме. В данном случае манометр снабжен тремя вольфрамовыми электрическими контактами, так что ртутный манометр можно использовать в качестве электрического реле, которое включает и выключает электрический таймер. При измерении исследуемый образец подсоединяется к регистрируемой системе трубками к соответствующему калиброванному объему. Через кран запускается газ и ртуть поднимается до левого контакта. Электрический контакт таков, что таймер находится в состоянии ожидания. Когда краны C и B закрыты, газ постепенно выкачивается через образец и таймер автоматически включается и затем останавливается, когда реализуется контакт с ртутным столбиком с правой стороны. Константа аппарата и измеренное время Δt служат для вычисления газопроницаемости.

Удобно использовать калиброванный объем со стороны высоких давлений кислорода, когда трудно измерить поток со стороны низких давлений, как это имело место в работах [27, 30]. Устройство для исследования кислородопроницаемости (рис. 2.12 [30]) состоит из газоплотной пробирки из исследуемого оксидного материала (стабилизированный диоксид циркония, муллит или оксид алюминия). Пробирка погружается на определенную глубину в металлический расплав с постоянной активностью кислорода. Газ отбирается стандартными газовыми емкостями и смешивается газовым насосом. Газовую систему можно сде-

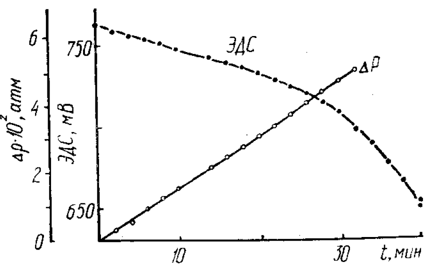


Рис. 2.13. Изменение давления кислорода ΔP и ЭДС во времени в калиброванном объеме после начала проникновения кислорода через образец [30]

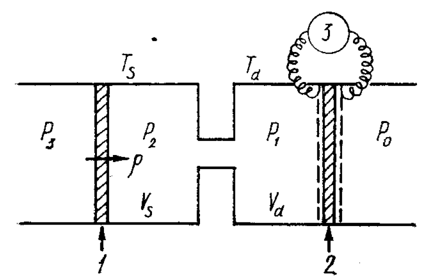


Рис. 2.14. Схема установки для измерения проницаемости кислорода через образец с помощью потенциометрической ячейки:
1 — образец, *2* — электрохимический датчик кислорода, *3* — вольтметр [31]

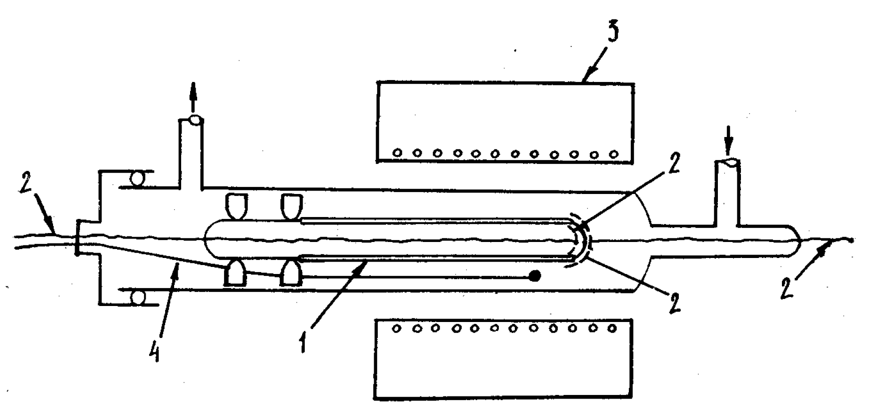


Рис. 2.15. Ячейка для измерения кислородопроницаемости с помощью потенциометрического датчика кислорода:
1 — образец, *2* — электроды, *3* — печь, *4* — термопара [31]

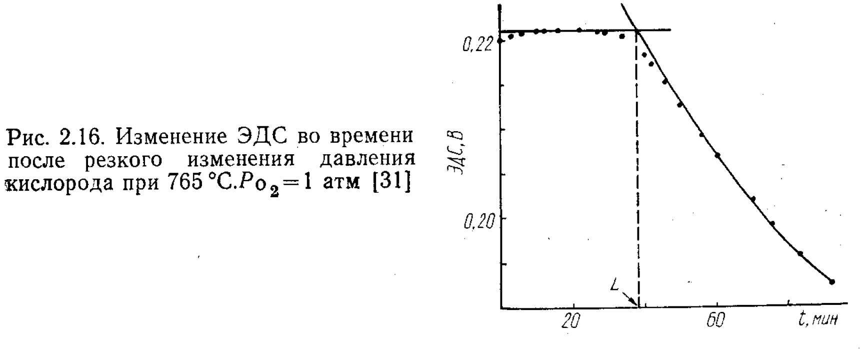


Рис. 2.16. Изменение ЭДС во времени после резкого изменения давления кислорода при 765 °С. P_{O_2} = 1 атм [31]

лать замкнутой с газовым насосом и манометром. Суммарный объем ее известен. Исследования проводили при высоких температурах — около 1600 °C. Система, кроме того, позволяла определять ЭДС ячейки при использовании в качестве мембраны стабилизированного диоксида циркония. После установления температуры и активности кислорода в металлическом расплаве измеряли уменьшение ЭДС и давления в калиброванном объеме. В качестве примера на рис. 2.13 [30] показано уменьшение давления и ЭДС ячейки при циркуляции газа в калиброванном объеме.

Условиями точного измерения искомых величин являются: применение твердых электролитов с малой кислородопроницаемостью; малые значения ЭДС; интенсивное перемешивание расплава для уменьшения слоя δ.

2.5.4. ИЗМЕРЕНИЕ ПОТОКА И КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА ЧЕРЕЗ МЕМБРАНУ С ПОМОЩЬЮ КАЛИБРОВАННОГО ОБЪЕМА И ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ

Метод определения потока кислорода через мембрану с потенциометрической ячейкой в калиброванном объеме со стороны малых давлений кислорода описан в работе [31]. Ячейка для измерения кислородопроницаемости и определения коэффициента диффузии (рис. 2.14) имеет два соединенных непроницаемой трубкой объема, которые могут находиться при разных температурах. ЭДС потенциометрической ячейки описывается соотношением Нернста:

$$E=\frac{RT_d}{4F}\ln\frac{P_1}{P_0}. \qquad (2.29)$$

В предположении, что для этих двух объемов выполняются условия идеального газа, можно записать

$$\frac{dP_1}{dt}V=\frac{dn}{dt}RT_d, \qquad (2.30)$$

где n — число молекул кислорода в суммарном изолированном объеме; V — эффективный объем двух объемов и соединяющей трубки. Последний можно аппроксимировать так:

$$V=V_d+\frac{T_d}{T_s}V_s,\ P_1\simeq P_2. \qquad (2.31)$$

Увеличение числа молекул n в объеме связано со скоростью потока кислорода J через исследуемый образец соотношением

$$\frac{dn}{dt}=SJ, \qquad (2.32)$$

где S — площадь поверхности, через которую проникает кислород.

Из соотношения (2.29) после его преобразования и дифференцирования получаем

$$\frac{dP_1}{dt}=P_O\left(\frac{4F}{RT_d}\right)\exp\left(\frac{4FE}{RT_d}\right)\frac{dE}{dt}. \qquad (2.33)$$

Подстановка соотношения (2.33) в уравнение (2.30) дает

$$\frac{dn}{dt}=\frac{V}{RT_d}\frac{dP_1}{dt}=\frac{V}{RT_d}P_0\left(\frac{4F}{RT_d}\right)\exp\left(\frac{4FE}{RT_d}\right)\frac{dE}{dt}. \qquad (2.34)$$

Используя соотношения (2.31) и (2.32), получаем выражение для потока кислорода через мембрану:

$$J=\frac{dn}{dtS}=\frac{V}{SRT_d}\frac{dP_1}{dt}=\frac{4FVP_0}{(RT_d)S}\exp\left(\frac{4FE}{RT_d}\right)\frac{dE}{dt}. \qquad (2.35)$$

Экспоненциальная связь между E и P_1 [соотношение (2.29)] показывает, что для данного потока кислорода J через мембрану можно ожидать большее изменение dE/dt при малых P_1. Поэтому следует использовать возможно меньшие значения P_1, чтобы получить более чувствительную измерительную систему. В случае стационарного состояния, когда поток кислорода J через мембрану не зависит от давления кислорода с выходной стороны мембраны, как это обычно имеет место при исследованиях кислородопроницаемости, зависимость ЭДС ячейки от времени t описывается экспоненциальной функцией. Интегрирование уравнения (2.35) приводит к следующему выражению.

$$M=Jt=\frac{VP_{O_2}}{RT_dS}\left[\exp\frac{4E_0F}{RT_d}-\exp\frac{4FE(t)}{RT_d}\right]. \qquad (2.36)$$

Конструкция всей системы для исследования кислородопроницаемости оксидов приведена на рис. 2.15 [31]. В данном случае исследуемый образец и кислородный сенсор изготовлены из одного материала — стабилизированного диоксида циркония. Быстрое перемешивание газа внутри калиброванного объема гарантировалось наклоном трубки (примерно 20°) от горизонтальной оси. Чтобы минимизировать разницу суммарных давлений на стенках трубки, вводился чистый аргон с давлением порядка 1 атм внутрь трубки, которая потом присоеди-

нялась для исследования. Внутреннее давление кислорода регулировали кислородным насосом.

Чтобы измерить коэффициент диффузии кислорода D, наружное давление P_0 фиксировали первоначально при малых значениях ($\simeq 10^{-4}$ атм) внутри дополнительной внешней трубки, закрывающей образец, а P_1 сравнивали с P_0 путем короткого замыкания электродов ячейки. После достижения равновесия P_0 изменяли до 1 атм и записывали ЭДС во времени. Из временной задержки L процесса проницаемости вычисляли коэффициент диффузии скоростьопределяющих частиц D_d в соответствии с анализом Бэррэра [29]:

$$D_d = l^2/6L. \qquad (2.37)$$

Кривая переходного процесса приведена на рис. 2.16 [31].

2.6. ПРИМЕНЕНИЕ ТОЧЕЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ БОЛЕЕ ТОЧНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАВИСИМОСТИ КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ ТВЕРДЫХ ОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В работах [1, 2] при определении кислородопроницаемости твердых оксидных электролитов, обусловленной дырочной проводимостью, было замечено, что при построении зависимости потока кислорода через мембрану от давления кислорода в газовой фазе в координатах $J_{O_2} - P_{O_2}^{1/4}$ атм прямая не проходит через начало координат. Прямолинейная зависимость отсекает на оси ординат отрезок $\sim P_{O_2}^{1/4}$ $\sim 0{,}08$ атм$^{1/4}$, что объяснялось процессами адсорбции-десорбции на поверхности электролита со стороны меньшего давления кислорода в газовой фазе.

В работе [32] (рис. 2.17) авторам удалось показать с помощью точечных электродов из металла и твердого электролита, что не во всех случаях эквивалентное давление кислорода

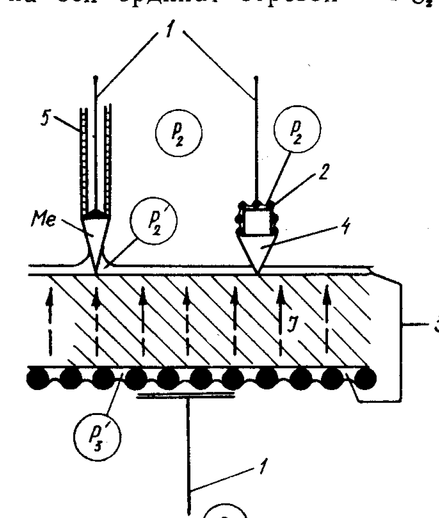


Рис. 2.17. Адсорбционные слои кислорода на поверхности электролита электрохимической ячейки [32]:

1 — платиновые токоотводы, *2* — пористая Pt, *3* — адсорбционный слой кислорода, *4* — точечный твердоэлектролитный электрод, *5* — керамический капилляр

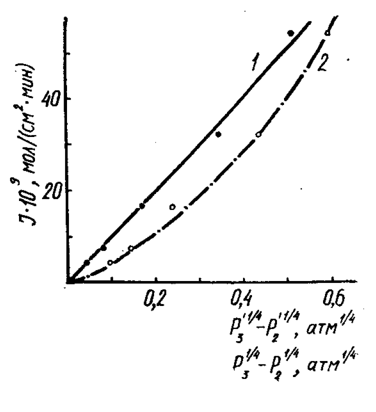


Рис. 2.18. Зависимость кислородопроницаемости твердого электролита как функция от давления кислорода P_2 и P_3 в газовой фазе и от эквивалентного давления кислорода P_2' и P_3' в адсорбционных слоях [32]. $T = 1725$ К, $P_1 = 0{,}5\cdot10^{-6}$ атм.

1 — $P_3'^{1/4} - P_2'^{1/4}$; *2* — $P_3^{1/4} - P_2^{1/4}$

в адсорбционном слое соответствует давлению O_2 в газовой фазе. При этом для определения эквивалентного давления кислорода в адсорбционных слоях было предложено использовать следующие соотношения:

$$\Delta E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_2'}{P_2}; \qquad (2.38)$$

$$\Delta E_{ср} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_3'}{P_3}, \qquad (2.39)$$

где

$$\Delta E = E_{Me} - E_Z; \qquad (2.40)$$

$$\Delta E_{ср} = E_Z - E_{теор}. \qquad (2.41)$$

ЭДС ячейки с металлическим точечным электродом и точечным электродом из твердого электролита определяются соотношениями (2.40) и (2.41) соответственно:

$$E_{Me} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_2'}{P_3'}; \qquad (2.42)$$

$$E_Z = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_2}{P_3'}, \qquad (2.43)$$

а теоретическое значение — по уравнению

$$E_{теор} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_2}{P_3}. \qquad (2.44)$$

На рис. 2.18 [32] в качестве примера приведена зависимость потока кислорода через мембрану твердого электролита от измеренного давления кислорода по соотношениям

$$J_{O_2} = \frac{\rho}{l} (P_3^{1/4} - P_2^{1/4}); \qquad (2.45)$$

$$J_{O_2} = \rho/l \left[(P_3')^{1/4} - (P_2')^{1/4} \right], \qquad (2.46)$$

где ρ — коэффициент кислородопроницаемости; l — толщина электролита; P_2, P_3 — давления кислорода в газовой фазе; P_2', P_3' — эквивалентные давления кислорода в адсорбционном слое.

Эти зависимости показывают, что проницаемость лучше описывается выражением (2.46) и прямая в этих координатах проходит через их начало.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гильдерман В. К., Неуймин А. Д., Пальгуев С. Ф. Кислородопроницаемость керамики на основе ZrO_2 // Тр. Ин-та электрохим. УНЦ АН СССР. 1974. Вып. 21. С. 118—125.
2. Гильдерман В. К., Неуймин А. Д., Пальгуев С. Ф. Кислородопроницаемость твердых электролитов из двуокиси циркония, стабилизированной окислами скандия и кальция // ДАН СССР. 1974. Т. 218, № 1. С. 133—136.
3. Whiteway S. G. Measurement of Low Permeability in Ceramic Test Pieces // Amer. Ceram. Soc. Bull. 1960. V. 39, N 11. P. 677—679.
4. Budworth D. W. Measurement of Gas Permeation through Discs of Hot-Pressed Alumina at Temperatures up to 800 °C // Trans. Brit. Cer. Soc. 1963. V. 62, N 12. P. 975—987.
5. Овчинников Ю. М., Карпачев С. В., Неуймин А. Д., Пальгуев С. Ф. Проницаемость керамики на основе ZrO_2 по отношению к кислороду // Огнеупоры. 1965. № 10. С. 40—42.
6. Nagata K., Susa M., Goto K. S. Determination of Permeability of Oxygen through Molten Sodium Sulfate by Oxygen Concentration Cell with Solid Electrolyte // Extend. Abstr. Third Int. Meet. on Solid Electrolytes. Solid State Ionics and Galvanic Cells. Sept. Tokyo, 1980. P. 315—317.
7. Möbius H.-H., Hartung R. Die Prüfung der Sauerstoffdurchlässigkeit feuerfester Materialien bei hohen Temperaturen durch potentiometrische Gasanalyse mit Festelektrolytzellen // Silikattechnik. 1965. Bd 16. Hf. 9. S. 276—281.
8. Fouletier J., Fabry P., Kleitz M. Electrochemical Semipermeability and the Electrode Microsystem in Solid Oxide Electrolyte Cells // J. Electrochem. Soc. 1976. V. 123, N 2. P. 204—213.
9. Ullmann H. H. Die Sauerstoffpermeabilitat von oxidischen Festelektrolyten // Zs. Phys. Chem. Leipzig, 1968. Bd 237, Hf. 1/2. S. 71—80.
10. Kleitz M., Fernandez E., Fouletier J., Fabry P. Determination of electronic conductivity and ionic domains of ZrO_2—Y_2O_3 by semipermeability measurements // Sci. and Technol. Zirconia. [Proc. 1-st Inter. Conf. Cleveland, Ohio, June 16—18, 1980.]. Columbus, 1981. P. 349—363.
11. Koroušic. Potentiometric Determination of Oxygen Permeability of Some Solid Electrolytes at High Temperatures // Rudarsko-metalurški zbornik. 1971, N 2—3. P. 275—289.
12. Cales B., Baumard J. F. Oxygen Semipermeability and Electronic Conductivity in Calcia-Stabilized Zirconia // J. Mat. Sci. 1982. V. 17, N 11. P. 3243—3248.
13. Гильдерман В. К., Гильмизянов Л., Неуймин А. Д., Пальгуев С. Ф. Кислородопроницаемость твердого электролита $0{,}85ZrO_2+$ $+0{,}15CaO$, обусловленная электронной проводимостью n-типа // Электрохимия. 1979. Т. 15, № 8. С. 1206—1210.
14. Möbius H.-H. Sauerstoffionenleitende Festelektrolyte und ihre Anvendungsmöglichkeiten // Zs. Phys. Chem. 1965. Bd 230. Hf. 5/6. S. 396—416.
15. Fouletier J., Kleitz M. Direct Determination of the Electrical Conductivity — Nonstoichiometry Relationship in Ionically Conducting Metallic Oxides // J. Electrochem. Soc. 1978. V. 125, N 5. P. 751—755.
16. Levy M., Fouletier J. Influence of Dopant Concentration on the Electronic Conductivity of Nonstoichiometric Yttria-Doped Ceria // Sol. State Ionics. 1984. N 12. P. 467—472.
17. Levy M., Fouletier J., Kleitz M. Model for the Electrical Conductivity of Reduced Stabilized Zirconia // J. Electrochem. Soc. 1988. V. 135, N 6. P. 1584—1589.

18. Бекман И. Н. Радиохимические методы исследования состояния и диффузии газов в твердых телах // ЖФХ. 1980. Т. 54, № 11. С. 2775—2780.
19. Smith A. W., Meszaros F. W., Amata C. D. Permeability of Zirconia, Hafnia and Thoria to Oxygen // J. Amer. Ceram. Soc. 1966. V. 49, N 5. P. 240—244.
20. Iwase M., Mori T. Oxygen Permeability of Calcia-Stabilized Zirconia at Low Oxygen Partial Pressures // Metall. Trans. AIME. 1978. V. 9B, N 4. P. 653—656.
21. Iwase M., Mori T. Oxygen Permeability of Calcia-Stabilized Zirconia // Ibid. N 3. P. 365—370.
22. Смирнов В. А., Каллига Г. П. Определение газопроницаемости материалов на основе чистых окислов при высоких температурах // Высокотемпературные материалы. М., 1966. С. 116—122.
23. Astruby N. F., Clements J. F., Sabiston L. The Definition and Measurement of Permeability of Consolidated Materials // Trans. Brit. Ceram. Soc. 1961. V. 60, N 9. P. 658—677.
24. Волков В. Е., Рябов Р. А., Гельд П. В., Федоров Г. Д. Проникновение водорода через металлы в условиях низкотемпературной плазмы // Изв. вузов. Физика, 1972. № 1. С. 127—128.
25. Cochran C. N. The Permeability of Aluminum to Hydrogen // J. Electrochem. Soc. 1961. V. 108, N 4. P. 317—321.
26. Кортнев В. Б., Зорин Н. Ф., Дудеров И. Г. К методике определения газопроницаемости керамических материалов // Тр. ВНИИЭК. Электрокерамика. Энергия. М., 1972. Вып. 12. С. 123—127.
27. Fischer W. A. Permeation of Oxygen and partial electronic conductivites in solid oxide electrolytes // Fast ion transport in solids. Solid State batteries and devces. North-Holland publisching company, 1973. P. 503—512.
28. Hayes D., Budworth D. W., Roberts J. P. Permeability of Sintered Alumina Materials to Gases at High Temperatures // Trans. Brit. Ceram. Soc. 1963. V. 62, N 6. P. 507—523.
29. Бэррер Р. Диффузия в твердых телах. М.: Гос. изд-во иностр. лит., 1948.
30. Čerkasov P. A., Fischer W. A., Pieper C. Die Sauerstoffpermeabilität von Festelektrolyten und ihr Einflus auf die elektrochemische Aktivitätsbestimmung des Sauerstoffs in Gasen und Metallschmelzen // Arch. Eisenhüttenw. 1971. Bd 42, N 12. S. 873—876.
31. Kitazawa K., Coble R. L. Use of Stabilized ZrO_2 to Measure O_2 Permeation // J. Amer. Ceram. Soc. Cer. Abstr. 1974. V. 57, N 8. P. 360—363.
32. Fouletier J., Fabry P., Kleitz M. Electrochemical Semipermeability and the Electrode Microsystem in Solid Oxide Electrolyte Cells // J. Electrochem. Soc. 1976. V. 123, N 2. P. 204—213.

Глава 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ТВЕРДЫХ ОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И КОНСТАНТ ИХ КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ

3.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОСТОЯННОЙ КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ ИЗ ПАРАМЕТРА $P_\ominus$

По определению Шмальцрида [1], параметр $P_\ominus$ соответствует такому парциальному давлению (активности) кислорода в газовой среде, окружающей твердый кислородпроводящий электролит, при котором электронная проводимость этого электролита n-типа равна его кислородно-ионной проводимости:

$$\sigma_\ominus (P_{O_2} = P_\ominus) = \varkappa_{O^{--}}. \quad (3.1)$$

Для допированных оксидов MeO_2 кислородно-ионная проводимость в широких пределах не зависит от P_{O_2} и определяется величиной и видом допирующего оксида; электронная проводимость n-типа в этом случае описывается соотношением (1.33):

$$\sigma_\ominus = \sigma^\circ_\ominus \cdot P_{O_2}^{-1/4}. \quad (3.2)$$

Из соотношений (3.1) и (3.2) следует, что

$$\sigma^\circ_\ominus = \varkappa_{O^{--}} \cdot P_\ominus^{1/4}, \quad (3.3)$$

и электронная проводимость определяется выражением

$$\sigma_\ominus = \varkappa_{O^{--}} (P_{O_2}/P_\ominus)^{-1/4}. \quad (3.4)$$

Используя соотношения (1.70), (1.63), (1.75) и (3.3), получаем формулу для вычисления постоянной кислородопроницаемости, обусловленной электронной проводимостью n-типа:

$$\Pi_\ominus = \frac{RT}{F^2} \varkappa_{O^{--}} \cdot P_\ominus^{1/4} \quad (3.5)$$

Таким образом, поток кислорода через мембрану описывается следующими выражениями:

$$J_{O_2} = \frac{RT}{Fl} \varkappa_{O_2} \cdot P_\ominus^{1/4} [(-P''_{O_2})^{-1/4} + (P'_{O_2})^{-1/4}] =$$
$$= \frac{RT}{Fl} \varkappa_{O^{--}} \cdot P_\ominus^{1/4} (P''_{O_2})^{-1/4} \left(\exp \frac{FE}{RT} - 1\right) =$$
$$= \frac{RT}{Fl} \varkappa_{O^{--}} (P''_{O_2}/P_\ominus)^{-1/4} \left(\exp \frac{FE}{RT} - 1\right), \quad (3.6)$$

где E — ЭДС ячейки (1.I), равная

$$E = \frac{RT}{4F} \ln P'_{O_2}/P''_{O_2}.$$

Из соотношений (3.4)—(3.6) видно, что, если известны параметры $P_\ominus$ и $\varkappa_{O^{--}}$, можно определить электронную проводимость n-типа твердого кислородпроводящего электролита и соответствующие ей постоянную кислородопроницаемости и поток кислорода через мембрану.

3.1.1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРА $P_\ominus$

Наиболее быстрым и простым способом определения параметра $P_\ominus$ твердого кислородпроводящего электролита является метод измерения предельных ЭДС гальванических ячеек с жидкометаллическим электродом [2—4]. Схематически такие ячейки могут быть представлены следующим образом:

$$\ominus Me_ж(\mu'_{O_2}) \mid O^{--} \mid O_2(\mu''_{O_2}) \oplus, \quad (3.I)$$

где $Me_ж$ — жидкометаллический электрод; μ'_{O_2} и μ''_{O_2} — химический потенциал кислорода, растворенного в металле и на электроде сравнения соответственно; O^{--} — исследуемый твердый кислородпроводящий электролит.

В процессе поляризации гальванической ячейки (3.I) с приложением внешнего напряжения происходит перенос ионов кислорода из жидкого металла к электроду сравнения, т. е. уменьшается активность кислорода, растворенного в жидком металле. При некоторой величине прикладываемого напряжения ЭДС ячейки (3.I) после прерывания тока становится предельной, не изменяющейся с возрастанием напряжения и времени его приложения.

Для случая, когда ионная проводимость не зависит от P_{O_2}, а электронная проводимость твердого электролита описывается выражением (3.2), и при условии, что $P'_{O_2} \ll P_\ominus$ и $P_\ominus \ll P''_{O_2} <$

Таблица 3.1

Равновесные активности кислорода для обратимых электродов

Электрод	$-\lg P_{O_2}$, атм		
	1000 °C	900 °C	800 °C
Cu_2O—CuO	0,89	1,82	2,89
Cu—Cu_2O	6,29	7,43	8,83
Ni—NiO	10,35	11,99	13,94
Co—CoO	11,98	13,52	15,10
Fe—FeO	14,89	16,71	18,90
Cr—Cr_2O_3	21,79	24,39	27,48
Nb—NbO	25,10	28,03	31,52
V—VO	26,40	29,36	32,87
Ti—TiO	34,76	38,44	42,81

$< P_{\oplus}$, из соотношения Шмальцрида (1.53) [1] получаем следующее выражение для предельного значения ЭДС ячейки:

$$E_{\max} = -\frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\ominus}}{P''_{O_2}}. \qquad (3.7)$$

После потенцирования для параметра $P_{\ominus}$ имеем

$$P_{\ominus} = P_{O_2} \exp\left(-\frac{4E_{\max}F}{RT}\right). \qquad (3.8)$$

Подстановка (3.8) в соотношения (3.4) и (3.5) дает следующие выражения для $\Pi_{\ominus}$ и $\sigma_{\ominus}$:

$$\Pi_{\ominus} = \frac{RT}{F^2} \varkappa_{O--} P_{O_2}^{E_{\max}} \exp\left(\frac{E_{\max}\cdot F}{RT}\right); \qquad (3.9)$$

$$\sigma_{\ominus} = \varkappa_{O--} \exp\left(\frac{E_{\max}\cdot F}{RT}\right)\left(\frac{P}{P^E_{O_2}}\right)^{-1/4}. \qquad (3.10)$$

Основными требованиями в организации ячейки (3.I) являются достаточно газоплотное разделение анодного и катодного пространств и обратимость по кислороду электрода сравнения. Для качественного разделения электродных пространств обычно используют газоплотные образцы из твердого электролита в виде пробирок. В качестве жидкометаллического электрода используют жидкий свинец [2], серебро [3—7], медь [7], олово [8] или железо [9], а обратимого электрода сравнения — газовый кислородный электрод [10] или смеси металлов и их оксидов: Me — MeO [11], Cu_2O, CuO, Cu — CuO, Co — CoO, Fe — FeO, Cr — Cr_2O_3, Nb — NbO, V — VO. В табл. 3.1. приве-

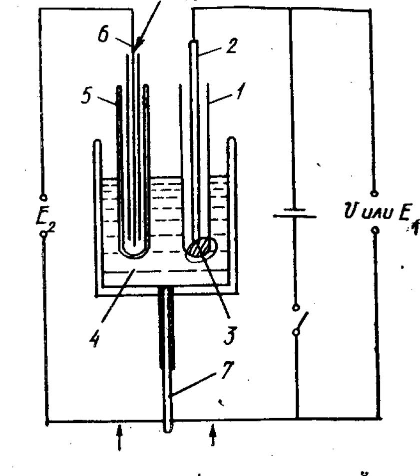


Рис. 3.1. Определение электронной проводимости оксидных электролитов измерением ЭДС после поляризации: 1 — исследуемая ячейка, 2 — графитовый стержень, 3 — расплав меди, 4 — расплав металла, 5 — кислородный датчик, 6 — электроды Pt/Ph, 7 — металлический токоотвод [9]

дены равновесные активности кислорода для различных электродов [11].

Для определения параметра $P_{\ominus}$ твердых кислородпроводящих электролитов при высоких температурах применяются и более сложные конструкции ячейки (3.I) [9], например:

⊖ графит	расплав меди	твердый электролит	металлический расплав	твердый металлический ⊕ электрод

(3.II)

Схема данной ячейки приведена на рис. 3.1. В этом случае в качестве обратимого электрода сравнения использовали металлический расплав. Для определения активности кислорода в расплаве применяли электрохимическую ячейку

Pt, воздух $|ZrO_2(CaO)|$ металлический расплав. (3.III)

Логарифм активности кислорода, растворенного в расплаве, равен

$$\lg P_{O_2}\,(\text{расплав}) = \lg 0{,}21 - 4FE_2/2{,}303RT, \qquad (3.11)$$

а логарифм параметра $P_{\ominus}$

$$\lg P_{\ominus} = \lg P_{O_2}\,(\text{расплав}) - 4FE_{\max}/2{,}303RT. \qquad (3.12)$$

Из соотношений (3.11) и (3.12) следует выражение для логарифма параметра $P_{\ominus}$ при таком способе измерений:

$$\lg P_{\ominus} = \lg 0{,}21 - 4F/2{,}303RT\,(E_{1\max} + E_2). \qquad (3.13)$$

3.1.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРА $P_{\ominus}$ ИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ДАННЫХ ПО ОКСИДАМ

Метод оценки параметра $P_{\ominus}$ из термодинамических величин предложен в работе [12] в связи с тем, что параметр $P_{\ominus}$ известен для меньшего количества оксидов по сравнению с их термодинамическими свойствами.

Возникновение электронной проводимости твердого кислородпроводящего электролита связано с квазихимической реакцией:

$$O_0 \rightleftharpoons 1/2O_2 + V_O^{\cdot\cdot} + 2\ominus. \qquad (3.14)$$

В работе [12] сделано предположение, что величина $P_\ominus$ определяется термодинамическими характеристиками оксида, т. е. соотношение $P_\ominus/P^*_{O_2}$ ($P^*_{O_2}$ — давление диссоциации оксида) одинаково, например, для ториевых и циркониевых электролитов. Для диссоциации ZrO_2

$$ZrO_2 \rightleftharpoons Zr + O \qquad (3.15)$$

из [13—15] получено, что

$$\lg P^*_{O_2} = -57500/T + 10{,}1. \qquad (3.16)$$

В работе [16] из экспериментальных данных [17] для твердого электролита $0{,}15ZrO_2 + 0{,}85CaO$ рассчитана зависимость $P_\ominus$ от температуры:

$$\lg P_\ominus(0{,}85ZrO_2 + 0{,}15CaO) = -60500/T + 19{,}5. \qquad (3.17)$$

Из выражений (3.16) и (3.17) авторами [12] для логарифма соотношения $P_\ominus/P^*_{O_2}$ получено следующее выражение:

$$\lg P_\ominus/P^*_{O_2} - 3000/T + 9{,}4. \qquad (3.18)$$

Соотношение (3.18) было использовано для вычисления $P_\ominus$ твердых электролитов на основе оксида тория. Вычислениями $P_\ominus$ для реакции диссоциации оксида тория

$$ThO_2 \rightleftharpoons Th + O_2 \qquad (3.19)$$

из работы [18] получена температурная зависимость

$$\lg P^*_{O_2} = -64000/T + 10{,}1. \qquad (3.20)$$

Температурная зависимость параметра $P_\ominus$ для твердых электролитов на основе оксида тория получена при использовании соотношений (3.19) и (3.20):

$$\lg P_\ominus \begin{pmatrix} 0{,}85ThO_2 + 0{,}15Lo_2O_3 \\ 0{,}85ThO_2 + 0{,}15Y_2O_3 \end{pmatrix} = -\frac{67000}{T} + 19{,}5. \qquad (3.21)$$

3.1.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРА $P_\ominus$ МЕТОДОМ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Метод кулонометрического титрования был применен в работе [19] в целях определения значения ЭДС E_s для вычисления параметра $P_\ominus$ по соотношению

$$P_\ominus = P''_{O_2}\exp(-4E_s F/RT). \qquad (3.22)$$

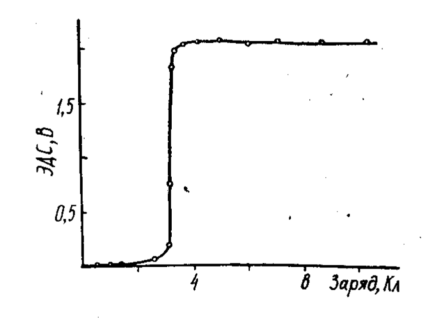


Рис. 3.2. Экспериментальная кривая кулонометрического титрования при 900 °С для ячейки из торий-иттриевого электролита [19]

Рис. 3.3. Зависимость ЭДС ячейки P'_{O_2} | т. э. | P''_{O_2} от P_{O_2} (твердый электролит с электронной и дырочной проводимостью) [1]

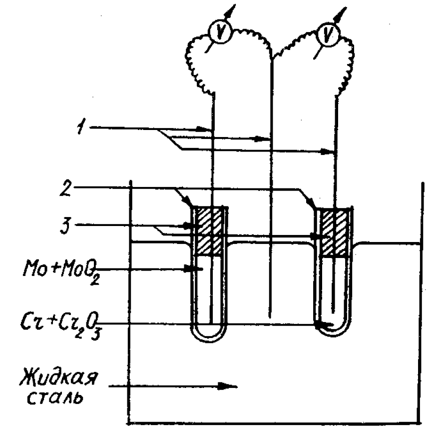


Рис. 3.4. Экспериментальная установка для определения параметра $P_\ominus$ электролита при 1873 К:

1 — молибденовая проволока, 2 — электролит $ZrO_2(MgO)$, 3 — цемент с Al_2O_3 [7]

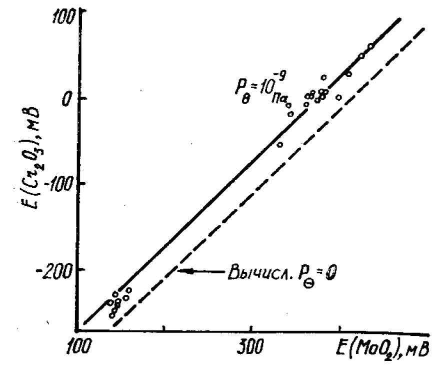


Рис. 3.5. Экспериментальная (*точки*) и вычисленная (*сплошная линия*) зависимости ЭДС ячейки (*3.IV*) от ЭДС ячейки (*3.V*) при 1873 К [7]

Из газоплотной трубки твердого электролита $ThO_2+Y_2O_3$ откачивали кислород путем приложения внешнего напряжения. Ток титрования находился в пределах 0,2—2 мА, и изменение заряда составляло 0,5—1 Кл. После каждого изменения заряда внешняя цепь разрывалась и измерялась ЭДС ячейки.

Одна из кривых титрования, представляющая зависимость ЭДС ячейки от величины заряда при 900 °С, показана на рис. 3.2 [19]. Видно, что ЭДС ячейки увеличивается на начальной стадии кулонометрического титрования и затем достигает практически постоянного значения E_s. Результаты определения свободного объема внутри ячейки показывают, что кривая кулонометрического титрования соответствует случаю, когда из этого пространства полностью удален кислород.

3.1.4. ВЫЧИСЛЕНИЕ ПАРАМЕТРА $P_\ominus$ ИЗ ДАННЫХ ПО ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ ЧИСТЫХ ОКСИДОВ

Чистые оксиды ZrO_2 и ThO_2 являются преимущественно электронными проводниками [20, 21]. В то же время их твердые растворы с оксидами щелочно- и редкоземельных элементов имеют кислородно-ионную проводимость с некоторой долей электронной проводимости *p*- или *n*-типа. Электронная проводимость при малых парциальных давлениях кислорода и высоких температурах обусловлена существованием равновесия между кислородом оксида и кислородом газовой фазы:

$$O_0^x \rightleftharpoons 1/2O_2 + V^{\cdot\cdot} + 2e,$$

или, как считают авторы [22], она связана с диссоциацией оксида.

Так как изобарные потенциалы образования всех оксидов в расчете на 1 моль кислорода близки по величине (т. е. близки и величины давления диссоциации), можно считать [22], что при одинаковых парциальных давлениях кислорода концентрация электронов проводимости при данной температуре, например в твердом растворе $0{,}85ZrO_2+0{,}15CaO$, будет такая же, как и в чистом ZrO_2. То же относится и к чистому ThO_2 и его твердым растворам. Это предположение позволило авторам [22], используя величину электронной проводимости чистых оксидов ZrO_2 и ThO_2, оценить число переноса ионов кислорода в их твердых растворах:

$$t_{O--} = \frac{\varkappa_{O--}}{\varkappa_{O--}+\sigma_e}, \quad (3.23)$$

или

$$t_e = \frac{\sigma_e}{\varkappa_{O--}+\sigma_e}. \quad (3.24)$$

Зависимость числа переноса электронов от парциального давления кислорода имеет вид [1, 23]

$$t_e = \frac{(P_\ominus/P_{O_2})^{1/4}}{1+(P_\ominus/P_{O_2})^{1/4}}, \quad (3.25)$$

где $P_\ominus = P_{O_2}$ при $\sigma_e(P_{O_2}) = \varkappa_{O--}$.

Для случая, когда $P_\ominus \ll P_{O_2}$, т. е. $P_\ominus/P_{O_2} \ll 1$, это соотношение упрощается до вида

$$t_e = (P_\ominus/P_{O_2})^{1/4}. \quad (3.26)$$

После логарифмирования получаем

$$\lg P_\ominus = \lg P_{O_2} - 1/4 \lg t_e. \quad (3.27)$$

Данное соотношение было опробовано для вычисления параметра $P_\ominus$ некоторых твердых проводников электролитов на основе ZrO_2 и ThO_2 [22].

3.1.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ $P_\ominus$, $P_\oplus$ И $\Pi_\ominus$, $\Pi_\oplus$ ОКСИДОВ ИЗ ЗАВИСИМОСТЕЙ ЭДС ЯЧЕЙКИ P'_{O_2} | т. э. | P''_{O_2} ОТ P'_{O_2} И P''_{O_2}

В работе [1] с учетом появления электронной и дырочной проводимости в кислородпроводящем твердом оксидном электролите (т. э.) получена следующая зависимость ЭДС ячейки P'_{O_2} | т. э. | P''_{O_2} от химических потенциалов кислорода на электродах:

$$E = \frac{nRT}{4F}\left[\ln\frac{P_\oplus^{1/n}+(P'_{O_2})^{1/n}}{P_\oplus^{1/n}+(P''_{O_2})^{1/n}} + \ln\frac{P_\ominus^{1/n}+(P''_{O_2})^{1/n}}{P_\ominus^{1/n}+(P'_{O_2})^{1/n}}\right], \quad (3.28)$$

где $P_\oplus = P_{O_2}(\sigma_\oplus = \varkappa_{O--})$, $P_\ominus = P_{O_2}(\sigma_\ominus = \varkappa_{O--})$. Вид этой зависимости приведен на рис. 3.3.

Для определения интервалов P'_{O_2} и P''_{O_2} зависимость ЭДС ячейки от P_{O_2} можно представить в более простом виде:

$$E_1 = \frac{2{,}3RT}{4F}\lg\frac{P_\oplus}{P'_{O_2}}, \quad P_\ominus \ll P'_{O_2} \ll P_\oplus \ll P''_{O_2}; \quad (3.29)$$

$$E_2 = \frac{2{,}3RT}{4F}\lg\frac{P_{O_2}}{P_\ominus}, \quad P'_{O_2} \ll P_\ominus \ll P''_{O_2} \ll P_\oplus; \quad (3.30)$$

$$E_3 = \frac{2{,}3RT}{4F}\lg\frac{P''_{O_2}}{P'_{O_2}}, \quad P_\ominus \ll P'_{O_2} \ll P''_{O_2} \ll P_\oplus; \quad (3.31)$$

$$E_\infty = \frac{2{,}3RT}{4F}\lg\frac{P_\oplus}{P_\ominus}, \quad P'_{O_2} \ll P_\ominus \ll P_\oplus \ll P''_{O_2}. \quad (3.32)$$

Для случаев (3.29) и (3.30) можно определить параметры $P_{\ominus}$ и $P_{\oplus}$ так:

$$P_{\oplus} = P'_{O_2} \exp(4FE_1/RT); \quad (3.33)$$

$$P_{\ominus} = P''_{O_2} \exp(-4FE_2/RT). \quad (3.34)$$

Используя соотношения

$$\Pi_{\oplus} = \frac{RT}{F^2} \sigma_i \cdot P_{\oplus}^{-1/4}, \quad \Pi_{\ominus} = \frac{RT}{F^2} \sigma_i P_{\ominus}^{1/4},$$

получаем уравнения для определения констант $\Pi_{\oplus}$ и $\Pi_{\ominus}$ из зависимости ЭДС от P_{O_2}:

$$\Pi_{\oplus} = \frac{RT}{F^2} \sigma_i (P'_{O_2})^{-1/4} \exp\left(-\frac{E_1 F}{RT}\right); \quad (3.35)$$

$$\Pi_{\ominus} = \frac{RT}{F^2} \sigma_i (P''_{O_2})^{1/4} \exp\left(\frac{E_2 F}{RT}\right). \quad (3.36)$$

При исследованиях зависимости ЭДС ячейки P'_{O_2} | т. э. | P''_{O_2} от P'_{O_2} и P''_{O_2} последние величины задаются обычно использованием металлооксидных смесей Cu, Cu_2O, Pb, PbO, Ni, NiO, Fe, FeO, Nb, NbO, Co, CoO или газовых смесей $CO_2 + CO$, $H_2 + H_2O$, $CO_2 + H_2$, а также аргона, азота, содержащих известное количество кислорода, как в приведенных ниже для примера электрохимических цепях:

Pt, Ni, NiO | $Th_{0,85}Y_{0,15}O_{1,925}$ | Cr, Cr_2O_3, Pt [24];

W, Pb (ж) | $Th_{0,85}Y_{0,15}O_{1,925}$ | Fe, $Fe_{0,95}O$, Pt [24];

W, Li (ж), Li_2O | $Th_{0,85}Y_{0,15}O_{1,925}$ | Fe, $Fe_{0,95}O$, Pt [24]

Mn, MnO | $0{,}85ZrO_2 + 0{,}15CaO$ | O_2 (0,21 атм) [25];

Cr, Cr_2O_3 | $0{,}85ZrO_2 + 0{,}15CaO$ | O_2 (0,21 атм) [25];

Pt, $Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,85-x}$ | $0{,}99ThO_2 + 0{,}01CaO$ | Fe, $Fe_{0,95}$, Pt [26]

$x(\pm 0{,}001) = 0{,}000$; 0,005; 0,008; 0,017; 0,022; 0,027;

Pt, Fe, $Fe_{0,95}O$ | $Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,850-x}$ | Ni, NiO, Pt [26],

$x = 0{,}005$; 0,008; 0,014; 0,017; 0,026;

вюстит | $0{,}9ZrO_2 + 0{,}1Y_2O_3$ | Bi, Bi_2O_3 [27];

Pt, Fe, FeO | $0{,}89ZrO_2 + 0{,}11CaO$ | Ta, Ta_2O_5, Pt [28];

O_2 | стабилиз. ZrO_2 | Fe (+C), Co 1900 К. [29].

3.1.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРА $P_{\ominus}$ ЭЛЕКТРОЛИТА ИЗ ЗАВИСИМОСТИ ЭДС ДВУХ РАЗНОТИПНЫХ ЯЧЕЕК

Метод определения параметра $P_{\ominus}$ электролита таким способом предложен в работе [17]. Авторы измеряли ЭДС ячеек

(+) Mo | Mo + MoO_2 | ZrO_2 (MgO) | (в расплаве Fe), Mo (—);) (3.IV)

(+) Mo, Cr + Cr_2O_3 | ZrO_2 (MgO) | O (в расплаве) Fe), Mo (—), (3.V)

построив затем графическую зависимость E(3.IV) от E(3.V), по величине отсекаемого отрезка на оси абсцисс с помощью соотношения (3.40) рассчитывали параметр $P_{\ominus}$.

На рис. 3.4 схематически изображена установка для определения таким методом параметра $P_{\ominus}$ электролита с помощью указанных ячеек. ЭДС ячеек (3.IV) и (3.V) определяются следующими соотношениями соответственно:

$$E_{MoO_2} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{P_{\ominus}^{1/4} + P_{O_2}^{1/4}(MoO_2)}{P_{\ominus}^{1/4} + P_{O_2}^{1/4}(Fe)} \right); \quad (3.37)$$

$$E_{Cr_2O_3} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{P_{\ominus}^{1/4} + P_{O_2}^{1/4}(Cr_2O_3)}{P_{\ominus}^{1/4} + P_{O_2}^{1/4}(Fe)} \right), \quad (3.38)$$

где $P_{O_2}(MoO_2)$ и $P_{O_2}(Cr_2O_3)$ — парциальные давления кислорода на электродах сравнения Mo+MoO_2 и Cr+Cr_2O_3 соответственно [30], а P_{O_2}(Fe) — парциальное давление кислорода в жидкой стали.

Из соотношений (3.37) и (3.38) получается зависимость

$$E_{Cr_2O_3} = E_{MoO_2} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{P_{\ominus}^{1/4} + P_{O_2}^{1/4}(Cr_2O_3)}{P_{\ominus}^{1/4} + P_{O_2}^{1/4}(MoO_2)} \right), \quad (3.39)$$

из которой можно определить параметр $P_{\ominus}$. Зависимостью ЭДС $E_{Cr_2O_3}$ от E_{MoO_2} в соответствии с уравнением (3.39), является

прямая линия с единичным угловым коэффициентом, отсекающая на оси абсцисс отрезок l

$$l = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{P_{\ominus}^{1/4} + P_{O_2}^{1/4}\,(Cr_2O_3)}{P_{\ominus}^{1/4} + P_{O_2}^{1/4}\,(MoO_2)} \right). \qquad (3.40)$$

На рис. 3.5 представлены экспериментальные результаты, полученные при измерении ЭДС ячеек (3.IV) и (3.V) при температуре 1873 К. Видно, что угловой коэффициент прямой близок единице, что удовлетворяет соотношению (3.39), и линия отсекает отрезок l на оси абсцисс, по которому с помощью соотношения (3.40) можно определить параметр $P_{\ominus}$.

3.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ И ПОСТОЯННЫХ КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ КИСЛОРОДПРОВОДЯЩИХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ МЕТОДОМ БЛОКИРУЮЩЕГО ЭЛЕКТРОДА

Если при определении постоянной кислородопроницаемости $\Pi_{\ominus}$ с помощью параметра $P_{\ominus}$ необходимо, кроме последнего, дополнительно знать величину кислородно-ионной проводимости оксида, то при применении блокирующего электрода возможно непосредственное определение электронной проводимости p- и n-типа. По ним в соответствии с уравнениями (1.62) и (1.63) вычисляются постоянные кислородопроницаемости $\Pi_{\oplus}$ и $\Pi_{\ominus}$. Данный метод можно использовать в широком интервале давлений кислорода и температур.

Основным в этом методе является использование ячейки типа (1.II):

обратимый (равновесный) электрод	твердый электролит	блокирующий (неравновесный) электрод	(3.VI)
	$x=0$	$x=l$	

Ячейка находится под постоянным напряжением ниже напряжения разложения оксидного кислородпроводящего твердого электролита. Электрод обычно с правой стороны делается отрицательным, так что ионы кислорода внутри оксидного образца откачиваются от блокирующего (необратимого) электрода и мигрируют к равновесному (обратимому), где разряжаются и выделяются в газовую фазу.

Равновесный электрод должен поэтому функционировать как электрод, поглощающий кислород, либо как электрод, выделяющий кислород в газовую фазу, и при этом оставаться электродом с известным парциальным давлением кислорода. После существенно длительного времени электрический ток переносится только электронными носителями, т. е. i_∞ определяется про-

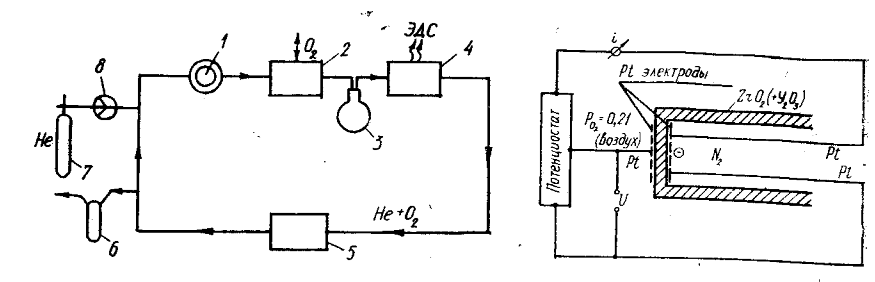


Рис. 3.6. Газовая схема для задания P_{O_2} над равновесным электродом:
1 — циркуляционный насос, 2 — электрохимический насос, 3 — емкость, 4 — кислородный датчик, 5 — модуль с ячейками, 6 — клапан для сброса избыточного давления, 7 — баллон с газом, 8 — редуктор [33]

Рис. 3.7. Схема измерительной ячейки для определения электронной проводимости электролита поляризационным методом [36]

водимостями p- и n-типа и описывается выражениями (1.104) и (1.105):

$$\frac{i_\infty}{1-\exp(-V)} = \frac{RT}{Fl}\left[\sigma_{\oplus}(P'_{O_2}) + \sigma_{\ominus}(P'_{O_2})\exp(V)\right],$$

где

$$V = \frac{\mu_{O_2}(x=l) - \mu_0(x=0)}{4RT};$$

$$\mu_{O_2}(x=l) = \mathring{\mu}_{O_2} + PT \lg P''_{O_2};$$

$$\mu_{O_2}(x=0) = \mathring{\mu}_{O_2} + RT \ln P'_{O_2},$$

или

$$i_\infty = \frac{RT}{Fl}\{\sigma_{\oplus}(P'_{O_2})[1-\exp(-V)] + \sigma_{\ominus}(P'_{O_2})[\exp(V)-1]\}. \qquad (3.41)$$

В качестве обратимого (равновесного) электрода используют кислородный газовый электрод, например платиновый порошок, припеченный к твердому электролиту и омываемый газом с известным парциальным давлением кислорода, либо смеси Me — MeO [11, 31—32], для которых известно давление P_{O_2} над ними (см. табл. 3.1).

Для задания определенного P_{O_2} над равновесным электродом используется газовая схема наподобие установки, представленной на рис. 3.6. Для создания электрохимической цепи (3.VI) применяются ячейки разной конструкции с различными способами изготовления блокирующих электродов.

При блокировании переноса кислорода в кислородпроводящих оксидах целесообразнее использовать блокирующий катод. Такой электрод можно реализовать путем омывания платино-

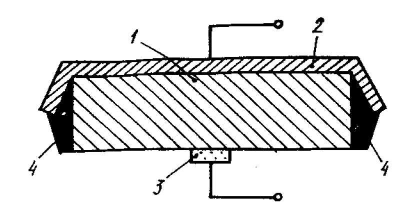


Рис. 3.8. Схема измерительной ячейки:
1 — электролит, 2 — блокирующий электрод, 3 — точечный обратимый электрод, 4 — газоплотная высокотемпературная замазка [33]

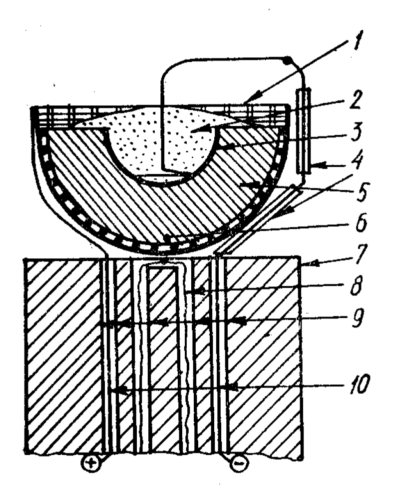
вого или другого металлического электрода инертным газом [34], т. е. ячейка имеет следующий вид [35]:

$$\ominus (\mathrm{He,\ Ar,\ N_2}),\ \mathrm{Pt}\ \Big|\ \text{твердый кислородпроводящий электролит}\ \Big|\ \mathrm{Pt},\ P_{O_2} \oplus$$

При работе с инертными газами, не содержащими кислород, к блокирующему электроду предъявляются высокие требования. Это прежде всего газоплотность твердого электролита и элементов разделения катодного и анодного электродных пространств. Схема такой ячейки для измерения электронной проводимости поляризационным методом приведена на рис. 3.7. Когда электрический ток течет через цепь с отрицательным полюсом на правой стороне, то при этом через нее могут проходить только электроны, но не ионы кислорода, так как из-за отсутствия кислорода они не могут поступать со стороны инертного газа (блокирующего электрода).

Основным элементом приведенного устройства является пробирка из кислородпроводящего твердого электролита. Обе платинированные стороны пробирки представляют собой электроды, связанные через платиновые проводники с внешней токовой цепью. Благодаря этому через них можно подать постоянное напряжение потенциостатом и по мере надобности измерять проходящий ток или наблюдать за изменением напряжения во времени. Вовнутрь электролитной трубки перед измерениями подают очищенный инертный газ. Затем электродное пространство отключается от газа специальным вентилем. На внешнюю сторону пробирки поступает кислород с определенным парциальным давлением. Эта внешняя сторона электролита отделена от атмосферы кожухом, например кварцевой трубой.

При применении ячейки (1.II) используются различные способы газоплотного отделения катода или анода от внешнего газового пространства. Примером могут служить ячейки, приведенные на рис. 3.8 и 3.9. В первом случае блокирующий анод был изготовлен из платиновой фольги толщиной примерно 0,02 см, присоединенной к твердому оксидному электролиту методом диффузионной сварки. Боковые грани образца по периметру заплавляли высокотемпературной замазкой. Во втором случае для обеспечения хорошего отделения блокирующего катода от газового пространства была выбрана специфическая форма электролита — в виде полушаровой сферы. На внутрен-



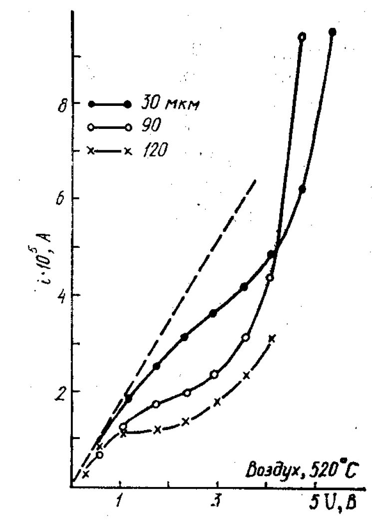


Рис. 3.9. Устройство поляризационной ячейки:
1 — платиновая сетка, 2 — высокотемпературное стекло, 3 — плотный платиновый слой, 4 — алундовые капилляры, 5 — твердый электролит, 6 — пористый платиновый слой, 7 — корунд, 9 — термопара, 9 — каналы, 10 — платиновые токоотводы [34]

Рис. 3.10. Влияние толщины платинового электрода на вольт-амперную зависимость (электрод является катодом [38])

нюю поверхность наносился платиновый электрод, к которому припекался токоотвод, после чего она заливалась стеклом (41 % BaO, 7 % Al_2O_3, 52 % SiO_2) с коэффициентом термического линейного расширения, близким к таковому твердого электролита.

В работах [32, 37, 38] блокирующий электрод был изготовлен из платинородиевых фольг толщиной 1 мм, содержащих 10 и 40 мас.% родия. Хорошее соединение электролита с платиновой пластиной было достигнуто при припекании ее к оксидному образцу через жидкое серебро под давлением [11].

Эффект толщины блокирующего электрода исследовали в работе [38]. Электрод был изготовлен из нескольких пластин платиновой фольги толщиной 30 мкм (рис. 3.10). Эффект блокирования устанавливается при толщине платинового электрода примерно 120 мкм. В данной работе также был исследован вопрос неполного блокирования электрода. При больших напряжениях на ячейках, когда можно пренебречь дырочной проводимостью, и при условии, что блокировка неполная, для электронного тока получается следующее выражение:

$$i_e = \frac{kT}{ql}\,\sigma_e^{\circ}\left[\exp\left\{\frac{qE}{kT}\left(1-\frac{i_a}{i_i}\right)\right\}-1\right] \approx \frac{kT}{ql}\,\sigma_e^{\circ}\exp\left\{\frac{qE}{kT}\left(1-\frac{i_a}{i_i}\right)\right\}, \qquad (3.42)$$

где i_a — реальная плотность ионного тока при неполном блокировании, i_i — ионный ток при отсутствии блокирования.

Электронная проводимость определяется эффективностью блокирующего электрода. Удобной мерой эффективности блокирования является параметр i_a/i_i, равный нулю для полностью блокированного электрода и единице — для обратимого. Схематически зависимость между электронной проводимостью σ_e и i_a/i_i представлена на рис. 3.11. Определены два вклада в электронный поток — от концентрационного градиента (диффузии) и градиента электрического потенциала (электрического поля).

Снятие i — V-кривых производят следующим образом. На ячейку с блокирующим электродом подают напряжение, возрастающее ступенчато, и по изменению тока во времени, протекающего через ячейку, определяют установление стационарного состояния. В работе [30] замечено, что время его установления зависит от величины тока (или напряжения на ячейке). При малых токах (или напряжениях) оно велико, а при больших — существенно меньше. Оно равно 0,5—2 ч при 900 °C и толщине электролита из стабилизированного диоксида циркония около 2,2 мм.

Время установления стационарных токов можно определить по зависимости ЭДС электрохимического кислородного датчика, встроенного в газовое пространство, в котором находится исследуемая ячейка с блокирующим электродом. С повышением напряжения на исследуемой поляризуемой ячейке потенциал кислорода на катоде понижается (в соответствии с соотношением $4FV=\mu_{O_2}(A)-\mu_{O_2}((K))$ и кислород выделяется из твердого электролита в газовую фазу. При сравнительно небольшой буферной емкости для измерительного газа [14] парциальное давление кислорода в ней временно повышается, что непрерывно регистрируется датчиком. Таким же способом можно непосредственно наблюдать выделение кислорода в соответствии с теорией поляризации электролита с блокирующим электродом. На рис. 3.12 показано, как после повышения напряжения на ячейке примерно от 0,8 до 0,9 В при $O_2=3$ % в азоте и температуре 960 °C сигнал, соответствующий выделению кислорода, по уравнению

$$V_{O_2} = -\frac{RT}{4F}\ln P_{O_2} \qquad (3.43)$$

сразу же спадает и с одновременно регистрируемым током постепенно стремится к исходному, или стационарному конечному, значению.

Авторами [36] показано, что при стационарных измерениях i — V-кривых, кроме исследуемой поляризации, которую можно

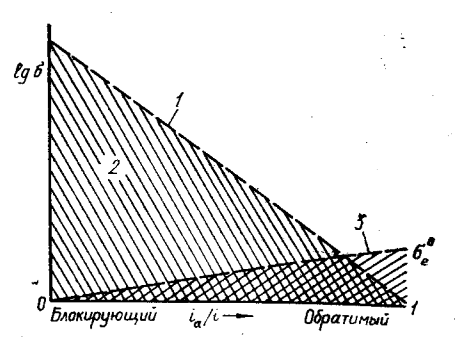


Рис. 3.11. Влияние эффективности блокирования электрода на природу движущей силы электропроводности. Блокирующий электрод — катод, равновесный — анод [38].

1 — $\overset{\circ}{\sigma}_e\left(\exp\left\{\frac{qE}{kT}\right\}-1\right)\approx\overset{\circ}{\sigma}_e\exp\times\left\{\frac{qE}{kT}\right\}$; *2* — диффузионный вклад в электронный поток; *3* — вклад электрического поля в электронный поток

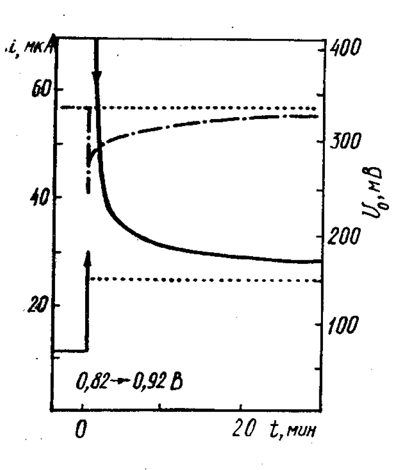


Рис. 3.12. Изменение поляризационного тока, проходящего через ячейку, и ЭДС кислородного датчика во времени после установления нового напряжения на ячейке [34]

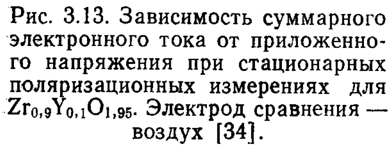
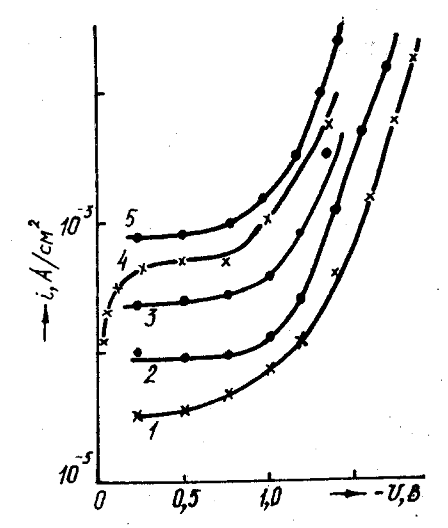


Рис. 3.13. Зависимость суммарного электронного тока от приложенного напряжения при стационарных поляризационных измерениях для $Zr_{0,9}Y_{0,1}O_{1,95}$. Электрод сравнения — воздух [34].

T, °C: *1* — 920, *2* — 969, *3* — 1060, *4* — 1130, *5* — 1165



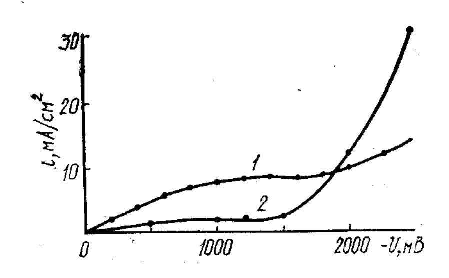


Рис. 3.14. Зависимость суммарного электронного тока i от напряжения для $Th_{0,9}Y_{0,1}O_{1,95}$ при стационарных поляризационных измерениях и $T=900\,°C$ при разных P_{O_2} [34].
P_{O_2}, атм: $1 - 2{,}1\cdot10^{-1}$; $2 - 9\cdot10^{-4}$

принять как концентрационную внутри твердого электролита, замеряется дополнительная поляризация, зависящая линейно от тока — ее можно считать поляризационным сопротивлением проводника. Эту величину дополнительной поляризации авторы исключали следующим образом: ток в стационарном состоянии кратковременно прерывался, и измеренная после этого ЭДС служила величиной концентрационной поляризации в электролите.

На рис. 3.13 и 3.14 представлены результаты измерений ток — напряжение. На рис. 3.13 стационарная плотность тока i для диоксида циркония $(0{,}9ZrO_2+0{,}1Y_2O_3)$ нанесена как функция ЭДС V для различных температур, полученная непосредственно после выключения стационарного тока. Величина ЭДС V отличается максимально на 10 % от значений ЭДС, полученных при прохождении тока через ячейки. Благодаря такой поправке установлено, что нанесенные значения ЭДС соответствуют собственной поляризации в электролите. На рис. 3.13 можно видеть плато между 250 и 700 мВ и экспоненциальный подъем при значениях, больших 750 мВ, который соответствует теоретически предсказанным значениям по уравнениям (1.94) и (1.95):

$$i_e \simeq \frac{RT}{Fl}\,\sigma_n'\exp\left(-\frac{VF}{RT}\right); \quad (3.44)$$

$$\lg i_e \simeq \lg\left(\frac{RT\sigma_n'}{Fl}\right) - \frac{VF}{RT}. \quad (3.45)$$

Этот подъем следует отнести к квазисвободным электронам. Электродом сравнения при измерениях (см. рис. 3.13) был атмосферный воздух ($P_{O_2}=0{,}21$ атм). При измерениях с другими электродами сравнения изменялась высота плато.

На рис. 3.14 представлены результаты измерений стационарной поляризации для допированного диоксида тория с различными электродами сравнения ($P_{O_2}=0{,}21$ и $9\cdot10^{-4}$ атм). Зависимость высоты плато от давления кислорода на электроде сравнения соответствует теоретически ожидаемым значениям,

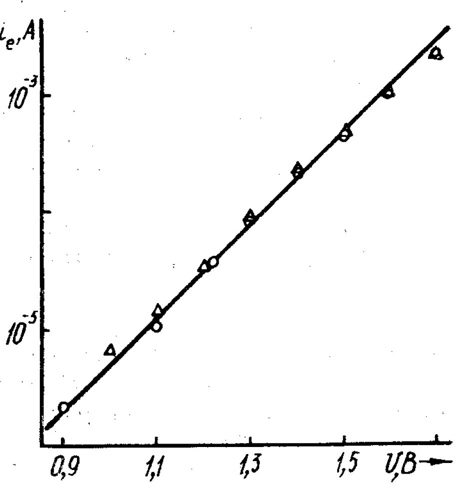
а именно, высота плато должна быть в 10 раз меньше, если давление кислорода на электроде сравнения уменьшается на четыре порядка.

3.2.1. ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ КАТОДА В КАЧЕСТВЕ БЛОКИРУЮЩЕГО ЭЛЕКТРОДА

Электронную проводимость твердого электролита можно определить из $i-V$-кривых с помощью уравнений (1.94) и (1.95). Для этого строится зависимость $\lg i_e$ от V и кривая экстраполируется на значение $V=0$. Из полученной экстраполяцией величины тока по соотношению (1.95) вычисляют электронную проводимость.

Для малых давлений кислорода электронный ток i_e близок к измеренному значению i. Для газовых смесей, богатых кислородом, из значений i необходимо вычесть предельный ток, чтобы исключить долю тока электронных дырок в измеренном токе. Эти поправки имеют значение только на начальных участках кривых при небольших токах. В качестве примера на рис. 3.15 в полулогарифмических координатах представлена зависимость электронного тока от напряжения. Значения получены на двух ячейках при 970 °С с воздушным равновесным электродом. Результаты имеют хорошие воспроизводимость и согласие с теоретическим наклоном прямой ($F/RT\ln10=4{,}05$ В$^{-1}$). Только выше 1,5 В измеренные точки отклоняются от прямой. Этого следовало ожидать при больших напряжениях, но ниже напряжения разложения, в связи с тем, что концентрация электронов возрастает экспоненциально с напряжением V и при достаточно высоких концентрациях электронов больше не выполняется условие независимости их подвижности от концентрации, использованное для получения соотношения (1.95).

Электропроводность p-типа твердого электролита с блокирующим катодом удобно вычислять по предельным токам i кривых для газовых сред, богатых кислородом, по соотношению (1.93) или путем графического построения зависимости (1.105).



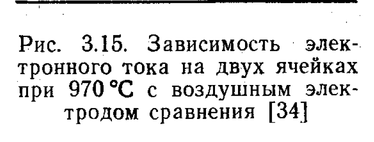


Рис. 3.15. Зависимость электронного тока на двух ячейках при 970 °С с воздушным электродом сравнения [34]

3.2.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ (ПОДВИЖНОСТИ) ЭЛЕКТРОННЫХ ДЫРОК И ЭЛЕКТРОНОВ В ТВЕРДЫХ ОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ БЛОКИРУЮЩЕГО ЭЛЕКТРОДА

На основе соотношений (1.69), (1.70), (1.62), (1.63)

$$\Pi_{\oplus} = D_{\oplus}C_{\oplus}/4, \quad \Pi_{\ominus} = D_{\ominus}C_{\ominus}/4;$$

$$\sigma_{\oplus} = F^2 D_{\oplus}C_{\oplus}/RT = F^2 C_{\oplus}U_{\oplus};$$

$$\sigma_{\ominus} = F^2 D_{\ominus}C_{\ominus}/RT = F^2 C_{\oplus}U_{\oplus}$$

можно получить уравнения

$$\sigma_{\oplus} = 4F^2\Pi_{\oplus}/RT; \qquad (3.46)$$

$$\sigma_{\ominus} = 4F^2\Pi_{\ominus}/RT, \qquad (3.47)$$

из которых видно, что постоянные кислородопроницаемости $\Pi_{\oplus}$ и $\Pi_{\ominus}$ и электропроводности $\sigma_{\oplus}$ и $\sigma_{\ominus}$ связаны соответствующим образом между собой и состоят из двух составляющих: концентрации дырок $C_{\oplus}$ и электронов $C_{\ominus}$ и коэффициентов диффузии (подвижности) электронных дырок $D_{\oplus}(U_{\oplus})$ и электронов $D_{\ominus}(U_{\ominus})$

В литературе об этих составляющих, особенно об электронной, очень мало данных. Применение метода блокирующего электрода при нестационарных условиях позволяет определить одну из составляющих — коэффициенты диффузии электронных дырок D и $D_{\ominus}$ электронов и производные от них подвижности электронных дырок $U_{\oplus}$ и $U_{\ominus}$ электронов соответственно. Теперь, используя информацию по проводимости электронных частиц, можно вычислить концентрации электронных дырок и электронов. Соотношения, связывающие переходные характеристики $E-t$-ячеек с блокирующими электродами при различных граничных условиях, приведены в таблице в главе 1.

Для экспериментального определения переходных характеристик $E-t$ применяются ячейки типа (I.II):

обратимый электрод	исследуемый электрод	блокирующий электрод

В качестве обратимых электродов используют газовые электроды (металлические носители из платины, серебра, омываемые газом, содержащим свободный кислород) или металлооксидные смеси (см. табл. 2.1). На рис. 3.16 приведена схема экспериментальной конструкции такой ячейки [37] при использовании в качестве обратимого электрода Fe — FeO.

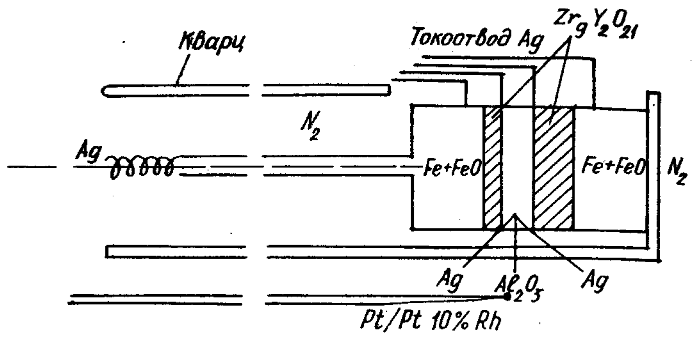
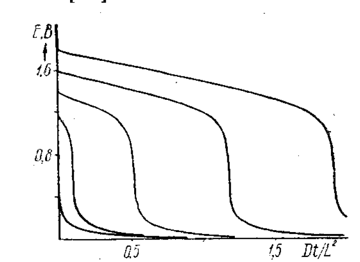


Рис. 3.16. Ячейка для измерения коэффициента диффузии электронов в стабилизированном диоксиде циркония при использовании электрода сравнения Fe — FeO [39]

Рис. 3.17. Теоретическая зависимость напряжения от времени [40] для различных поляризаций в предположении, что коэффициенты электронов и дырок равны $\sigma_e/\sigma_h(x=L)=10^{-5}$; $T=900$ °C



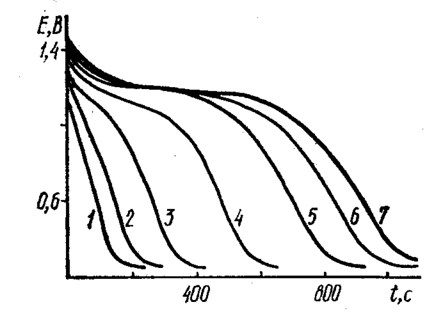


Рис. 3.18. Экспериментальная релаксация напряжения гальванической ячейки (—) N_2, Ag | $0{,}9ZrO_2+0{,}1Y_2O_3$ | Pt воздух, (+) с воздушным электродом сравнения для больших поляризаций при $T=900$ °C.
1 — 1,4; 2 — 1,5; 3 — 1,6; 4 — 1,7; 5 — 1,8; 6 — 1,9; 7 — 2,0 В

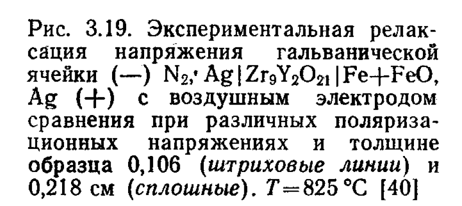
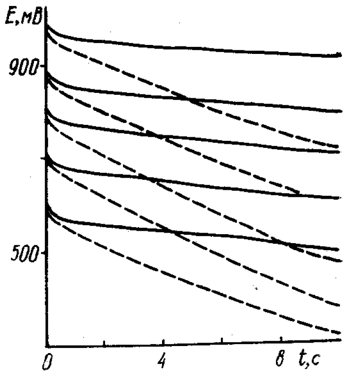


Рис. 3.19. Экспериментальная релаксация напряжения гальванической ячейки (—) N_2, Ag | $Zr_9Y_2O_{21}$ | Fe+FeO, Ag (+) с воздушным электродом сравнения при различных поляризационных напряжениях и толщине образца 0,106 (*штриховые линии*) и 0,218 см (*сплошные*). $T=825$ °C [40]



Падение напряжения во времени для ячейки (1.I), вычисленное в работе [39] при предположении, что электроны и дырки имеют одинаковый коэффициент диффузии, и для соотношения концентраций электронов и дырок при $x=L$, равном 10^{-5} (что приблизительно соответствует воздушному электроду сравнения), показано на рис. 3.17. Видно, что зависимость напряжения от времени имеет характерную площадку. Релаксационный процесс вначале лимитируется диффузией электронов, так как движением дырок на инертном электроде можно пренебречь, чего нельзя сделать в случае с электронами, и увеличение их концентрации обусловлено только электронным равновесием. После переходного периода дырки будут доминировать и определять релаксационный процесс.

Если электроны и дырки имеют различные коэффициенты диффузии, и в случае, когда коэффициент диффузии электронов больше такового электронных дырок, релаксацию можно разделить на две последовательные ступени. Вначале происходит релаксация электронов, в то время как концентрация электронных дырок не изменяется. При больших временах равновесная концентрация электронных дырок определяет зависимость напряжения от времени.

Некоторые экспериментальные результаты исследования зависимости напряжения от времени при 900 °С и поляризационных напряжениях 1,4—2,0 В с воздушным электродом сравнения приведены на рис. 3.18 из работы [40]. Видно, что при напряжениях порядка 1,6 В на кривой этой зависимости начинает образовываться площадка. При больших начальных напряжениях она становится более протяженной по времени. Форма этих кривых подобна вычисленным кривым (см. рис. 3.17) для случая равенства коэффициентов диффузии электронных дырок и электронов. Однако на начальных участках спад напряжения более быстрый. Это объясняется, очевидно, большей величиной коэффициента диффузии электронов по сравнению с таковым электронных дырок.

При использовании электрода сравнения Fe — FeO в ячейках с твердым электролитом на основе диоксида циркония релаксационный процесс обусловлен только электронами из-за малой активности кислорода на электроде сравнения. Эксперименты, проведенные с использованием образцов твердого кислородпроводящего электролита различной толщины в ячейке, приведенной на рис. 3.16, свидетельствуют о целесообразности применения этого метода. При этом скорость спада напряжения (dE/dt) пропорциональна квадрату толщины образца, если процесс контролируется диффузией, и первой степени толщины, если разряд в двойном слое является скоростьопределяющим [41]. Экспериментальные результаты, полученные в работе [40] для серии различных начальных поляризационных напряжений, приложенных к двум образцам толщиной 0,106 и

0,218 см соответственно, представлены на рис. 3.19. Видно, что при высоких поляризациях напряжение изменяется линейно после быстрого начального спада как корень квадратный от времени. Соотношение наклонов для образцов различной толщины равно 3,9, что близко к соотношению квадратов толщиной 4,2, если диффузия в объеме является скоростьопределяющей.

В работе [40] обсуждены некоторые экспериментальные и фундаментальные ошибки, которые могут ограничивать применение данного релаксационного метода напряжения для определения подвижности электронных дырок и электронов в ионных проводниках. Во-первых, электрод сравнения должен иметь достаточную обратимость и быть в состоянии обеспечивать необходимое количество кислорода в течение релаксационного периода. Максимальный ток, проходящий через гальваническую ячейку вначале релаксационного процесса, очевидно, равен току, который наблюдается при стационарной поляризации. Поток кислорода со временем уменьшается и, если электроды сравнения применять из Me — MeO, таких как Cu — Cu_2O Fe — FeO, для которых высоки коэффициент диффузии кислорода и кислородопроницаемость, то эти требования к электроду сравнения нетрудно выполнить. Другой серьезный источник ошибок, которого можно избежать,— поглощение инертным электродом кислорода, что является дополнительным источником электронов. Однако при малых объеме и активностях кислорода на инертном электроде этот источник может быть пренебрежимо мал по сравнению с изменением концентрации электронов при диффузии.

Более сильным ограничением метода может быть количество тока, необходимого для заряжения двойного электрического слоя. Авторами [40] показано, что при емкости последнего примерно ~ 100 мкФ·см² этот фактор сказывается при более коротких временах, чем наблюдаемые экспериментально для не очень малых напряжений на ячейке, т. е. скорость напряжения двойного слоя не является скоростьопределяющим процессом при данных экспериментальных условиях. Однако для малых напряжений на ячейке влияние двойного слоя может быть существенно.

3.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ И НЕСТЕХИОМЕТРИИ ОКСИДОВ ПО ВЕЛИЧИНЕ ПРОПУЩЕННОГО ЧЕРЕЗ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ ЯЧЕЙКУ ТОКА

Метод определения кислородопроницаемости и нестехиометрии оксидов по величине пропускаемого и пропущенного тока через электрохимическую ячейку с замкнутым объемом был разработан и опробован в [42—45].

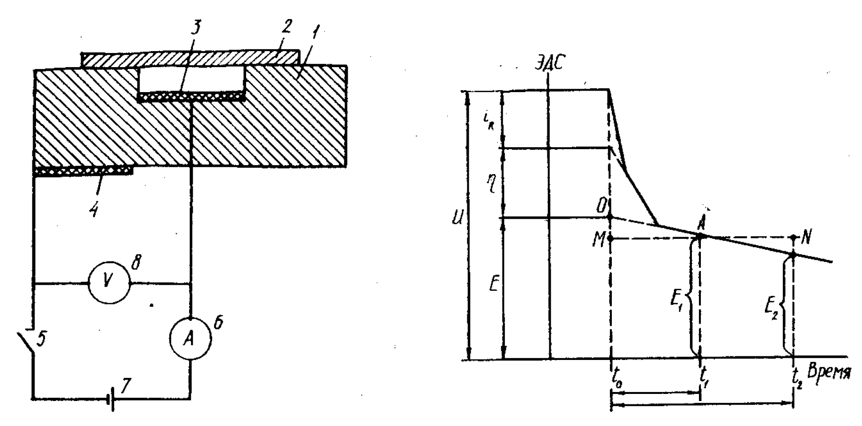


Рис. 3.20. Ячейка для измерения кислородопроницаемости образцов [42]. Пояснения в тексте

Рис. 3.21. Зависимость ЭДС ячейки (см. рис. 3.20) от времени [42]

Один из вариантов устройства для определения кислородопроницаемости изображен схематично на рис. 3.20. Устройство представляет собой электрохимическую ячейку, выполненную из твердого кислородпроводящего электролита *1* и снабженную двумя пористыми электродами. Оксидный образец *2* герметично присоединяется к ячейке так, что его внутренняя сторона образует с электродом *3* замкнутое газовое пространство. Другой электрод *4* расположен в той же газовой среде, что и наружная сторона образца. Для пропускания через ячейку электрического тока к электродам через ключ *5* и амперметр *6* подключают внешний источник напряжения *7*. Для регистрации временной зависимости ЭДС на электродах ячейки после отключения тока к ним подсоединяют вольтметр или осциллограф *8*.

При пропускании электрического тока через твердый кислородпроводящий электролит происходит перенос кислорода из одного электродного пространства в другое. Таким образом, создается перепад давления кислорода на противоположных сторонах оксидного образца. Перепад давления кислорода принимает определенное значение после достижения стационарного состояния, когда потоки кислорода через твердый кислородпроводящий электролит и исследуемый оксидный образец уравновешиваются.

На рис. 3.21 представлена типичная временная зависимость ЭДС на электродах электрохимической ячейки. Напряжение V на электродах при пропускании между ними электрического тока i от внешнего источника напряжения складывается из таких составляющих:

$$V=iR+\eta+E, \qquad (3.48)$$

где R — омическое сопротивление ячейки; η — суммарная поляризация электродов; E — ЭДС концентрационного гальванического элемента, определяемая уравнением Нернста

$$E=\frac{RT}{4F}\ln\frac{P''}{P'}. \qquad (3.49)$$

Здесь R — газовая постоянная, Дж/(г·моль·град); T — абсолютная температура, К; 4 — количество электронов, требуемое для переноса кислорода O_2; F — число Фарадея, Кл/(г·моль); P'', P' — парциальные давления кислорода в средах, контактирующих с электродами ячейки.

Величину E, соответствующую отношению парциальных давлений кислорода при прохождении тока через электрохимическую ячейку, определяют по ее значению в момент выключения тока t_0. Для этого кривую спада ЭДС концентрационного гальванического элемента во времени экстраполируют на ось ЭДС, проходящую через точку, соответствующую моменту выключения тока. Поток кислорода через образец в соответствии с законом Фарадея определяется так:

$$J_{O_2}=\frac{i_{экс}.V_O}{nF}, \qquad (3.50)$$

где J_{O_2} — поток кислорода, см²/с; $i_{экс}$ — электрический ток, А; V_O — объем одной грамм-молекулы кислорода при нормальных условиях, см³; n — число электронов, участвующих в электрохимической реакции при образовании одной молекулы кислорода; F — число Фарадея, Кл/(г·моль).

Удельный поток кислорода J с учетом толщины d, см, и площади поперечного сечения образца S, см², равен

$$J=J_{O_2}d/S\ (\text{см}^2/\text{с}). \qquad (3.51)$$

Если известна зависимость кислородопроницаемости J от перепада давлений кислорода на мембране, то можно определить постоянные кислородопроницаемости. Для случая, когда

$$J_{O_2}=\Pi_{\oplus}(P_1^{1/4}-P_2^{1/4}); \qquad (3.52)$$

$$J_{O_2}=\Pi_{\ominus}(P_2^{-1/4}-P_1^{-1/4}), \qquad (3.53)$$

с учетом соотношений (3.50) и (3.51) из уравнений (3.52) и (3.53) для $\Pi_{\oplus}$ и $\Pi_{\ominus}$ получается

$$\Pi_{\oplus}=\frac{i_{эл}V_0d}{4FS(P_1^{1/4}-P_2^{1/4})}\,[\text{см}^2/(\text{с}\cdot\text{атм}^{1/4})]; \qquad (3.54)$$

$$\Pi_{\ominus}=\frac{i_{эл}V_0d}{4FS(P_2^{-1/4}-P_1^{-1/4})}\,[\text{см}^2/(\text{с}\cdot\text{атм}^{-1/4})]. \qquad (3.55)$$

Дальнейшее упрощение метод определения кислородопроницаемости по величине пропущенного тока получил в работе [43]. На рис. 3.22 приведена схема примененной ячейки. Исследуемый образец *1* в виде отрезка пробирки герметично соединен с ячейкой, изготовленной из твердого электролита *2* и снабженной пористыми платиновыми электродами *3—6*. Токосъемы внутренних электродов в местах выхода из ячейки изолированы от электролита и герметизированы высокотемпературным стеклом *7*, обладающим низкими электропроводностью и газопроницаемостью. В процессе эксперимента между электродами *4* и *5* пропускают электрический ток, создавая внутри ячейки растяжение по кислороду. Измеряя ЭДС на электродах *3* и *6*, определяют с помощью уравнения Нернста перепад парциальных давлений кислорода на противоположных сторонах оксидного образца. При наступлении стационарного состояния потока кислорода, удаляемого из внутреннего объема ячейки и поступающего в него за счет кислородопроницаемости образца, уравниваются. Значение электрического тока i, проходящего через твердый электролит ячейки, складывается из следующих величин:

$$i = i_{обр} + i_{яч} + i_{эл}, \qquad (3.56)$$

где $i_{обр}$ и $i_{яч}$ — электрические эквиваленты потоков кислорода, диффундирующего через твердый оксидный образец и ячейку соответственно; $i_{эл}$ — электрический ток, величина которого обусловлена наличием у твердого электролита ячейки электронной проводимости, определяющей его кислородопроницаемость. Подобные ячейки (см. рис. 3.21, 3.22) могут быть использованы в качестве устройств для определения отклонения от стехиометрии по кислороду оксидов по количеству пропущенного электричества через них. На рис. 3.23 и 3.24 представлены такие электрохимические ячейки для определения нестехиометрии оксидов. Их особенность состоит в том, что исследуемый оксид помещается внутрь газоплотной ячейки. Количество перенесенного кислорода можно определить в соответствии с законом Фарадея по соотношениям

$$\Delta n_0 = \frac{it}{4F}\,(\text{моль } O_2), \quad \text{или} \quad \Delta m = \frac{itM_O}{4F}, \qquad (3.57)$$

где i — ток, А; t — время, с; F — константа Фарадея = =96500 А·с/моль$^{-1}$; M — молекулярная масса кислорода, г·моль$^{-1}$; 1 г перенесенного кислорода соответствует 12060 А·с/12060 Кл. С учетом изменения давления кислорода в объеме ячейки для конкретного оксида получается величина нестехиометрического коэффициента [45]:

$$\delta = \delta_0 = \Delta\delta = \frac{2M}{m_0}\left[\frac{i_0 t}{4F} - \frac{V}{RT}\left(P_{O_2} - P'_{O_2}\right)\right], \qquad (3.58)$$

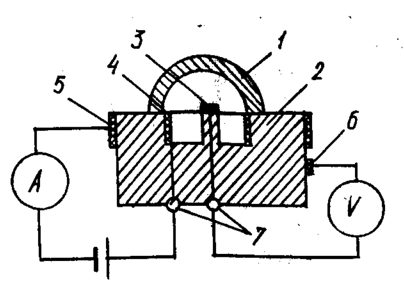


Рис. 3.22. Ячейка для измерения кислородопроницаемости:

1 — образец, *2* — твердый электролит, *3—6* — пористые платиновые электроды, *7* — уплотнитель из стекла [43]

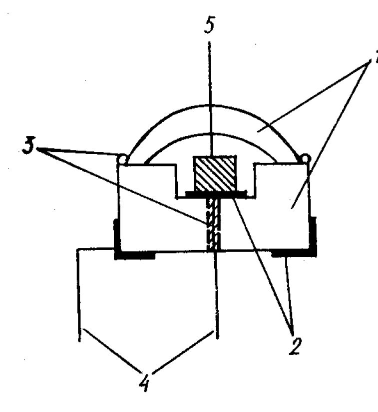


Рис. 3.23. Конструкция ячейки для кулонометрического титрования:

1 — твердый электролит, *2* — пористые электроды, *3* — клей, *4* — платиновые провода, *5* — образец [45]

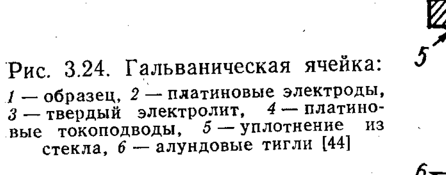


Рис. 3.24. Гальваническая ячейка:

1 — образец, *2* — платиновые электроды, *3* — твердый электролит, *4* — платиновые токоподводы, *5* — уплотнение из стекла, *6* — алундовые тигли [44]

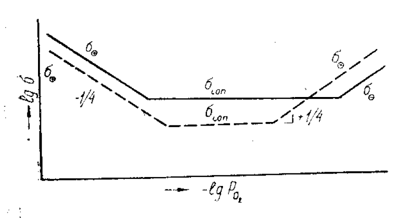


Рис. 3.25. Зависимость электропроводности $ThO_2(Y_2O_3)$ от P_{O_2} при постоянной температуре [20].

Штриховая линия — ThO_2 с малым содержанием Y_2O_3, *сплошная* — с большим

где m_0 — масса образца при начальных условиях; где δ_0 и δ — нестехиометрия оксидов при начальных и конечных условиях соответственно; M — молекулярная масса оксида; V — свободный объем ячейки; P_{O_2} и P_{O_2} — парциальные давления кислорода до и после пропускания электрического тока.

3.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ ОКСИДОВ ИЗ ЗАВИСИМОСТИ ИХ СУММАРНОЙ ПРОВОДИМОСТИ ОТ АКТИВНОСТИ КИСЛОРОДА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Твердые кислородпроводящие оксиды описываются зависимостью общей проводимости от P_{O_2} в окружающей среде:

$$\sigma = \sigma_i + \overset{\circ}{\sigma}_{\ominus} P_{O_2}^{-1/n} + \overset{\circ}{\sigma}_{\oplus} P_{O_2}^{+1/4}, \qquad (3.59)$$

где σ_i — ионная проводимость; $\overset{\circ}{\sigma}_{\ominus}$ и $\overset{\circ}{\sigma}_{\oplus}$ — электронные проводимости n- и p-типа соответственно при давлении кислорода в газовой фазе 1 атм.

Для исследования суммарной проводимости твердых электролитов применяются ячейки типа

$$P_{O_2}, \text{ Me} \mid \text{исследуемый оксид} \mid \text{Me}, \ P_{O_2}; \qquad (3.VII)$$

$$\text{Me} - \text{MeO} \mid \text{исследуемый оксид} \mid \text{Me} - \text{MeO}. \qquad (3.VIII)$$

При исследовании ячейки (3.VII) P_{O_2} задается в газовой фазе, а в качестве металлических электродов применяют золото, серебро, платину, палладий и др. В измерительной ячейке (3.VIII) активность кислорода задается смесью Me — MeO. В качестве таких смесей служат Cu — Cu_2O, Ni — NiO, Co — CoO, Cr — Cr_2O_3.

Значения P_{O_2}, вычисленные в работе [20] из термодинамических данных, приведены в табл. 3.2. Характерные зависимости суммарной проводимости для твердых электролитов на основе оксидов тория и висмута представлены на рис. 3.25.

Если концентрация подвижных ионов очень высока, парциальное давление кислорода не влияет на ионную проводимость, в то время как проводимость электронных дырок и электронов существенно зависит от давления кислорода в соответствии с уравнением (3.59).

При больших значения P_{O_2} зависимость (3.59) принимает вид

$$\sigma(P_{O_2}) = \sigma_i + \overset{\circ}{\sigma}_{\oplus} P_{O_2}^{1/4}, \qquad (3.60)$$

а при малых P_{O_2} переходит в соотношение

$$\sigma(P_{O_2}) = \sigma_i + \overset{\circ}{\sigma}_{\ominus} P_{O_2}^{-1/4}. \qquad (3.61)$$

Таблица 3.2

Равновесные активности кислорода над электродами Me—MeO при 800—1100 °С

Характеристика, °С	Cu—Cu_2O	Ni—NiO	Co—CoO	Cr—Cr_2O_3
1100 °С				
—ΔF°, кал/моль	Cu	56,3	32,9	184,4
—$\lg P_{O_2}$	—	8,95	10,46	19,57
1000 °С				
—ΔF°, кал/моль	18,3	60,30	34,6	190,4
—$\lg P_{O_2}$	6,29	10,35	11,98	21,79
900 °С				
—ΔF°, кал/моль	19,9	64,4	36,3	196,4
—$\lg P_{O_2}$	7,43	11,99	13,62	24,39
800 °С				
—ΔF°, кал/моль	21,70	68,4	38,1	202,4
—$\lg P_{O_2}$	8,83	13,94	15,10	27,48

Из выражений (3.60) и (3.61) можно определить электронные проводимости n- и p-типа:

$$\sigma_{\ominus} = \overset{\circ}{\sigma}_{\ominus} P_{O_2}^{-1/4} = \sigma(P_{O_2}) - \sigma_i; \qquad (3.62)$$

$$\sigma_{\oplus} = \overset{\circ}{\sigma}_{\oplus} P_{O_2}^{1/4} = \sigma(P_{O_2}) - \sigma_i. \qquad (3.63)$$

Используя соотношения (3.62), (3.63) и (1.63), получаем следующие выражения для определения констант кислородопроницаемости n- и p-типа:

$$\Pi_{\ominus} = \frac{RT}{4F^2} \frac{\sigma(P_{O_2}) - \sigma_i}{P_{O_2}^{-1/4}}; \qquad (3.64)$$

$$\Pi_{\oplus} = \frac{RT}{4F^2} \frac{\sigma(P_{O_2}) - \sigma_i}{P_{O_2}^{1/4}}. \qquad (3.65)$$

Константы $\Pi_{\oplus}$ и $\Pi_{\ominus}$ можно найти из зависимости (3.59) и другим методом. По Шмальцриду [1], при парциальных давлениях кислорода $P_{\oplus}$ и $P_{\ominus}$

$$\sigma_{\oplus}(P_{\oplus}) = \sigma_i; \qquad (3.66)$$

$$(P_{\ominus}) = \sigma_i. \qquad (3.67)$$

При P_{O_2}, равных $P'_{O_2}=P_{\oplus}$ и $P''_{O_2}=P_{\ominus}$, по уравнению (3.59) получаем

$$\sigma(P_{\oplus})=\sigma_{\oplus}(P_{\oplus})+\sigma_i=2\sigma_i; \qquad (3.68)$$

$$\sigma(P_{\ominus})=\sigma_{\ominus}(P_{\ominus})+\sigma_i=2\sigma_i. \qquad (3.69)$$

Определив из соотношений (3.68) и (3.69) параметры $P_{\oplus}$ и $P_{\ominus}$, можно с помощью уравнения (3.5) вычислить постоянные кислородопроницаемости $\Pi_{\oplus}$ и $\Pi_{\ominus}$:

$$\Pi_{\oplus}=\frac{RT}{F^2}\sigma_i\cdot P_{\oplus}^{-1/4}; \qquad (3.70)$$

$$\Pi_{\ominus}=\frac{RT}{F^2}\sigma_i\cdot P_{\ominus}^{1/4}. \qquad (3.71)$$

3.5. МЕТОД ВЕСТА И ТАЛЛАНА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ И ЧИСЕЛ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНОВ В СМЕШАННЫХ КИСЛОРОДНО-ИОННЫХ И ЭЛЕКТРОННЫХ ПРОВОДНИКАХ

Метод и его применение для исследования электронной проводимости в смешанных ионно-электронных проводниках описаны в работах [46—48].

При определении электронной проводимости методом блокирующего электрода смешанный проводник помещают между обратимым и необратимым кислородными электродами. Электронное сопротивление является функцией потенциала поляризации, а ионное сопротивление смешанного проводника не зависит от него. В методе [49, 50] смешанный проводник помещают между двумя необратимыми электродами. При этом электронное сопротивление проводника не изменяется в зависимости от потенциала поляризации, а ионное сопротивление изменяется во времени при наложении поляризации. Исследуемая ячейка представлена на рис. 3.26.

Ионное сопротивление R_1 может изменяться во времени при поляризации, но это не сказывается на определении чисел переноса, так как измерения требуется проводить только при временах $t=0$ и $t=\infty$. В этом случае R_3 (сопротивление электрод — газ) велико по сравнению с R_2. Для данного анализа предполагается, что электронное сопротивление R_2 не изменяется при наложении поляризации. Если ток I, протекающий через образец, постоянный, то напряжение E на образце имеет вид

Рис. 3.26. Эквивалентная схема смешанного проводника с блокирующими электродами только для ионов:
$R_2=1/\sigma_e$; σ_e — электронная проводимость; $R_1=1/\varkappa_i$, $\varkappa_i$ — ионная проводимость; $R_3=1/\sigma_{э-г}$, $\sigma_{э-г}$ — проводимость границы электрод—газ [46]

$$E(0)=\frac{R_1\cdot R_2}{R_1+R_2}I; \qquad (3.72)$$

$$E(\infty)=\frac{R_2(R_1+R_3)}{R_1+R_2+R_3} \qquad (3.73)$$

при временах $t=0$ и $t=\infty$ соответственно. Используя отношение $E^{\circ}/E(\infty)$, получаем

$$\frac{E(0)}{E(\infty)}=\frac{R_1(R_1+R_2+R_3)}{(R_1+R_2)(R_1+R_3)}=t_e\left(1+\frac{R_2}{R_1+R_3}\right) \qquad (3.74)$$

где t_e — число переноса электронов.

Если $R_1+R_3\gg R_2$, соотношение (3.74) упрощается и принимает вид

$$\frac{E(0)}{E(\infty)}=t_e=1-t_i\ \ldots, \qquad (3.75)$$

где t_e и t_i — числа переноса электронов и ионов соответственно.

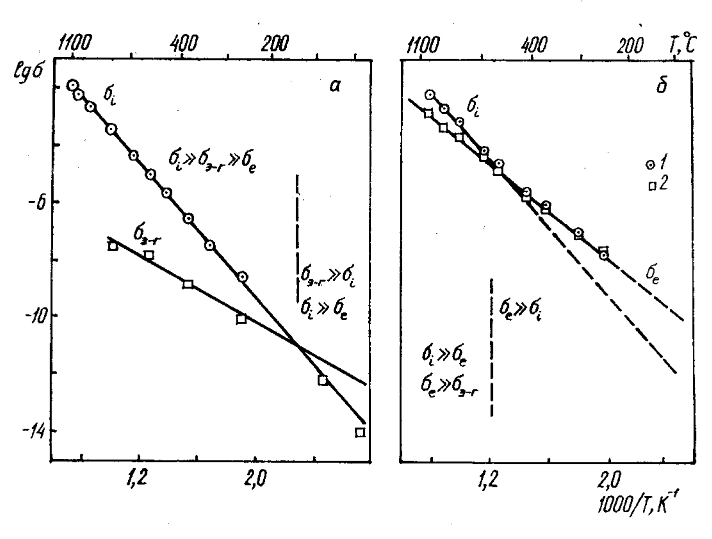


Рис. 3.27. Температурная зависимость электропроводности чистого (*а*) и с малой примесью других оксидов (*б*) $Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,85}$ [46].
$P_{O_2}=10^{-9}$ атм (*а*), $CO_2/CO=1$ (*б*); *1* — σ (0); *2* — σ (∞)

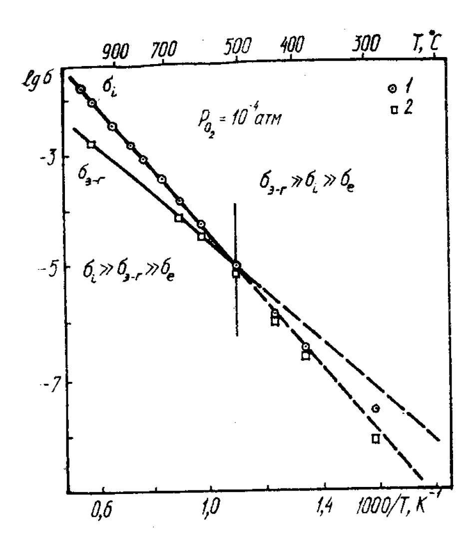


Рис. 3.28. Температурная зависимость электропроводности $Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,85}$ [46].
1 — σ (0), *2* — σ (∞)

Предположение, что сумма ионного сопротивления и сопротивления электрод — газ велика по сравнению с электронным сопротивлением, можно проверить экспериментально при анализе проводимостей проводника при временах $t=0$ и $t=\infty$:

$$\sigma(0)=\frac{i}{E(0)}=\frac{1}{R_2}+\frac{1}{R_1}=\sigma_e+\varkappa_i; \qquad (3.76)$$

$$\sigma(\infty)=\frac{i}{E(\infty)}=\frac{1}{R_2}+\frac{1}{R_1+R_3}=\sigma_e+\frac{\varkappa_i\cdot\sigma_{э-г}}{\varkappa_i+\sigma_{э-г}}, \qquad (3.77)$$

где σ_e — электронная проводимость; $\varkappa_i$ — ионная проводимость; $\sigma_{э-г}$ — проводимость электрод — газ.

Все три вида проводимостей в соотношениях (3.76) и (3.77) являются результатом активационных процессов, в общем случае с различными энергиями активации. Поэтому зависимость $\lg\sigma(\infty)$ от обратной температуры в широком интервале будет представлена прямой линией, если первый член в уравнении (3.77) преобладающий. Однако она будет состоять из двух пересекающих линий, если второй член уравнения (3.77) будет преобладающим. Возможные результаты можно представить следующими выражениями:

$$\sigma(0)=\sigma_e,\ \sigma(\infty)=\sigma_e,\ \text{если}\ \sigma_e\gg\varkappa_i; \qquad (3.78)$$

$$\sigma(0)=\varkappa_i,\ \sigma(\infty)=\sigma_e,\ \text{если}\ \varkappa_i\gg\sigma_e\gg\sigma_{э-г}; \qquad (3.79)$$

$$\sigma(0)=\varkappa_i,\ \sigma(\infty)=\sigma_{э-г},\ \text{если}\ \varkappa_i\gg\sigma_{э-г}\gg\sigma_e; \qquad (3.80)$$

$$\sigma(0)=\varkappa_i,\ \sigma(\infty)=\varkappa_i,\ \text{если}\ \sigma_{э-г}\gg\varkappa_i\gg\sigma_e. \qquad (3.81)$$

На рис. 3.27 и 3.28 представлены температурные зависимости $Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,85}$, полученные измерением электросопротивления проводника указанным способом, и температурные интервалы, в которых выполняются условия соотношений (3.76)—(3.81).

3.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ ИЗ СКОРОСТЕЙ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Поток кислорода через окисленный слой

$$J_{O_2}=K\cdot S/l \qquad (3.82)$$

приводит к изменению его толщины со скоростью

$$\frac{dl}{dt}=J_{O_2}/S\cdot\rho, \qquad (3.83)$$

где l — толщина, см; S — площадь окислившегося слоя, см²; ρ — его плотность; K — константа скорости окисления.

Подстановка значения J_{O_2} из соотношения (3.82) в уравнение (3.83) дает

$$\frac{dl}{dt}=\frac{K}{l\rho}\ \text{или}\ \rho\, l dl=Kdt. \qquad (3.84)$$

Решая данное уравнение, получаем формулу для определения константы скорости окисления

$$K=\rho l^2/2t. \qquad (3.85)$$

Если скорость окисления определяется по увеличению в массе металла в процессе окисления, то

$$K=\frac{(\Delta W)^2}{2\rho S^2 t}, \qquad (3.86)$$

где $\Delta W=\rho S l$.

В случае, когда окисленный слой является преимущественно кислородно-ионным проводником, то для скорости проникновения кислорода можно использовать соотношения

$$J_{O_2}=KS/l=S/l\left[\Pi_\oplus(P_1^{1/4}-P_2^{1/4})-\Pi_\ominus(P_1^{-1/4}-P_2^{-1/4})\right], \qquad (3.87)$$

где P_1 и P_2 — давления кислорода на границе газ — оксид и оксид — металл соответственно.

Из соотношения (3.87) видно, что

$$K=\Pi_\oplus(P_1^{1/4}-P_2^{1/4})-\Pi_\ominus(P_1^{-1/4}-P_2^{-1/4}). \qquad (3.88)$$

Если в окисленном слое $\sigma_\oplus\gg\sigma_\ominus$, то выражение (3.88) упрощается и принимает вид

$$K=\Pi_\oplus(P_1^{1/4}-P_2^{1/4}). \qquad (3.89)$$

Из соотношений (3.89) и (3.86) получаются выражения для вычисления константы проницаемости $\Pi\oplus$ из скорости окисления металла:

$$\Pi_\oplus=K/P_1^{1/4}-P_2^{1/4}=\rho\, l^2/2t\,(P_1^{1/4}-P_2^{1/4}),$$

или

$$\Pi_\oplus=(\Delta W)^2/2\rho S^2 t\,(P_1^{1/4}-P_2^{1/4}). \qquad (3.90)$$

3.7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПО ИЗМЕРЕННОЙ ВЕЛИЧИНЕ ЭЛЕКТРОННОГО ТОКА ЧЕРЕЗ ЯЧЕЙКУ

Так как кислородопроницаемость в твердых кислородпроводящих электролитах определяется потоком электронов и электронных дырок, то, зная величину электронного тока, протекающего через электролит, можно определить его кислородопроницаемость.

При условии, что поляризация электродов ячейки мала по сравнению с омическим сопротивлением электролита, в работе [51] была предложена эквивалентная электрическая цепь (рис. 3.29). Из закона Кирхгофа выходной ток ячейки определяется соотношением

$$i_{\text{вых}} = i_i - i_e, \tag{3.91}$$

и выходное напряжение ячейки равно

$$E = i_e/\sigma_e, \tag{3.92}$$

$$E = E_0 - i_i/\sigma_i, \tag{3.93}$$

где E_0 — теоретическое значение ЭДС ячейки; E — выходное напряжение ячейки; i_i и i_e — ионные и электронные токи в электролите соответственно. Величины E и i измеряются во внешней цепи, а E_0 — вычисляется теоретически для конкретной ячейки.

Из соотношений (3.91)—(3.93) можно получить выражение, связывающее выходное напряжение на ячейке и ток во внешней цепи:

$$E = \frac{\sigma_i}{\sigma_i + \sigma_e} E_0 - \frac{1}{\sigma_i + \sigma_e} i, \tag{3.94}$$

или

$$E = E_0 \cdot t_i - \frac{1}{\sigma} i, \tag{3.95}$$

где

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_i + \sigma_e} \tag{3.96}$$

есть число переноса ионов кислорода; σ — суммарная проводимость ячейки.

На рис. 3.30 приведена зависимость между выходным напряжением ячейки и током во внешней цепи. Величину электронного тока при разомкнутой цепи можно определить из этого рисунка путем экстраполяции линейной зависимости до пересечения со значением E_0.

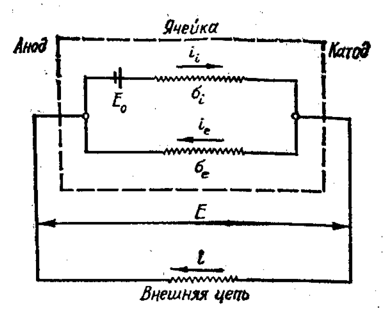


Рис. 3.29. Эквивалентная электрическая схема электрохимической ячейки [51]

Рис. 3.30. Соотношение между выходным напряжением и током во внешней цепи электрохимической ячейки [51]

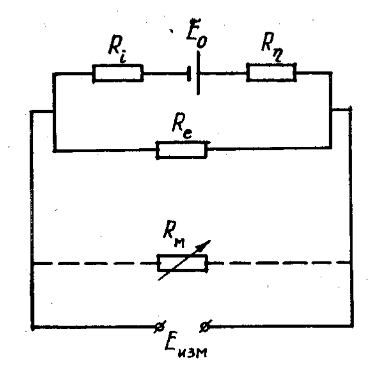


Рис. 3.31. Эквивалентная схема концентрационной ячейки (E_0 — источник тока с ЭДС), равной термодинамическому значению. R_i — ионное сопротивление образца; R_e — электронное сопротивление; R_η — поляризационное сопротивление электродов; $R_м$ — магазин сопротивлений, подключенный к ячейке [52]

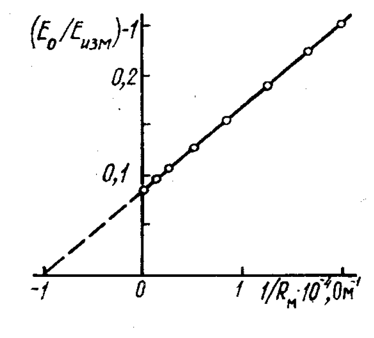


Рис. 3.32. Зависимость величины $E_0/E - 1$ концентрационной ячейки O_2, $Pt/0{,}91ZrO_2 + 0{,}09Y_2O_3/Pt$, воздух от обратного сопротивления нагрузки. $T = 1050$ °C [52]

Соотношение между выходным и электронным током в электролите можно получить из соотношений (3.96), (3.92), (3.94) в виде

$$i_e = (1 - t_i)(\sigma E_0 t_i - i). \tag{3.97}$$

Из этого соотношения можно определить величину кислородопроницаемости через мембрану по уравнению

$$J_{O_2} = J_e/4\text{F}. \tag{3.98}$$

С учетом поляризации электродов при измерении ЭДС электрохимической ячейки в зависимости от величины внешней активной нагрузки в целях определения электронной проводимости электролита на рис. 3.31 представлена электрохимическая эквивалентная схема.

При условии, что при малых отклонениях потенциалов электродов от равновесных значений соблюдается прямая пропорциональность между током и перенапряжением, имеем

$$\eta = R_\eta \cdot I, \tag{3.99}$$

где

$$I = (E_0 - \eta)/(R_i + R_e) = \frac{E}{R_e}. \tag{3.100}$$

Из соотношения (3.100) получено уравнение

$$E = \bar{t}_i E_0/(1 + K), \tag{3.101}$$

где

$$t_i = R_i/(R_i + R_e). \tag{3.102}$$

$$K = \frac{R_\eta}{R_i + R_e}. \tag{3.103}$$

После подстановки значений t_i и K в соотношение (3.101) получено выражение для электронной проводимости электролита:

$$E_0/E - 1 = \frac{(R_i + R_\eta)}{R_e} = (R_i + R_\eta)\,\sigma_e. \tag{3.104}$$

При подключении внешнего сопротивления $R_м$ уравнение (3.104) приобретает вид

$$\frac{E_0}{E} - 1 = (R_i + R_\eta)/\left(\frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_м}\right) = (R_i + R_\eta)\,(\sigma_e + \sigma_м). \tag{3.105}$$

При построении зависимости (3.105) в координатах $(E_0/E - 1)$ и $1/R_м(\sigma_м)$ получается прямая линия, отсекающая на оси абсцисс отрезок — $1/R_e(\sigma_e)$ (рис. 3.32).

Величину электронного тока через электролит можно определить по соотношению

$$I_e = \sigma_e \cdot E = E/R_e, \tag{3.106}$$

поток кислорода через электролит

$$J_{O_2} = I_e/4\text{F} = E\,\sigma_e/4\text{F} = E/4\text{F}R_e. \tag{3.107}$$

Таким образом, по величине электронного тока можно определить искомую величину потока кислорода через твердый электролит.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schralzried H. Ionen- und Elektronenleitung in binären Oxiden und ihre Untersuchung mittels EMK-Messungen // Zs. Phys. Chem. N. F. 1963. Bd 38. S. 87—102.
2. Савицкий А. А., Самохвал В. В., Вечер А. А. Поляризационные измерения параметров твердых электролитов // Тез. докл. 6-й Всесоюз. конф. по физ. химии ионных расплавов и тв. электролитов. Киев, 1976. Ч. 2. С. 142—143.
3. Iwase M., Jacob K. T., Ichise E. Physical Chemistry of Mixed Conducting Zirconia Ceramics // Sprechsaal. 1986. V. 119, N 4. P. 280—283.
4. Etsell T. H., Flenges S. N. *N*-type Conductivity in Stabilized Zirconia Solid Electrolytes // J. Electrochem. Soc. 1972. V. 119, N 1. P. 1—7.
5. Iwase M., Ichisre E., Takauchi M., Yamasaki T. Measurement of the Parameter $P_\ominus$ for the Determinations of Mixed Ionic and *N*-type Electronic Conduction in Commercial Zirconia Electrolytes // Trans. Jap. Inst. Metal. 1984. V. 25, N 1. P. 43—52.
6. Swinkels D. A. J. Rapid Determination of Electronic Conductivity Limits of Solid Electrolytes // J. Electrochem. Soc. 1970. V. 117, N 10. P. 1267—1268.
7. Yamada K., Murase M., Iwase M. Determination of Mixed Ionic and Electronic Conduction in Commercial-Grade Magnesia — Stabilized Zirconia Electrolyte // J. Appl. Electrochem. 1986. V. 16, N 5. P. 712—718.
8. Changzhen W., Xiuguang Xu., Baozhen L. I. Ionic and Electronic Conduction of Oxygen Ionconductors in the Bi_2O_3—Y_2O_3 System // Sol. State Ionics. 1984. V. 13, N 2. P. 135—140.
9. Janke D., Fischer W. A. Parameter P_e der Elektronenteilleitfahigkeit in $ZrO_2(CaO)$ und $ThO_2(Y_2O_3)$ — Festelektrolyten bei 1200 bis 1650 °C // Arch. Eisenhüttenwes. 1975. Bd. 45, N 8. S. 477—482.
10. Teraoka Y., Zhang H. M., Okamoto K., Yamazoe N. Mixed Ionic-Electronic Conductivity of $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ perovskite-Type Oxides // Mat. Res. Bul. Soc. 1988. V. 23. P. 51—58.
11. Patterson J. W., Bogren E. C., Rapp R. A. Mixed Conduction in $Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,85}$ and $Th_{0,85}Y_{0,15}O_{1,925}$ Solid Electrolytes // J. Electrochem. Soc. 1967. V. 114, N 7. P. 752—758.
12. Вечер А. А., Вечер Д. В. О возможности применения твердых электролитов с кислородной проводимостью для изучения термодинамических свойств сплавов активных металлов // ЖФХ. 1968. Т. 42, № 3. С. 799—801.
13. Huber F. J., Head E. L., Holley C. E. The Heats of Formation of Zirconium Diboride and Dioxide // J. Phys. Chem. 1964. V. 68, N 10. P. 3040—3042.
14. Герасимов Я. И., Крестиков А. Н., Шахов А. С. Химическая термодинамика в цветной металлургии. М.: Металлургиздат, 1960. Вып. 1.

15. Герасимов Я. И., Крестиков А. Н., Шахов А. С. Химическая термодинамика в цветной металлургии. М.: Металлургиздат, 1963. Вып. 3.
16. Вечер А. А., Вечер Д. В. Термодинамические свойства окисных систем. II. Определение термодинамических свойств окислов методом ЭДС в случае смешанной проводимости твердого электролита // ЖФХ. 1967. Т. 41. С. 1288—1293.
17. Третьяков Ю. Д. О возможности применения стабилизированной двуокиси циркония как электролита при изучении термодинамических равновесий методом ЭДС // Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы. 1966. Т. 2, № 3. С. 501—506.
18. Кубашевский О., Эванс Э. Термохимия в металлургии. 1954.
19. Tretyakov Ju. D., Muan A. A New Cell for Electrochemical Studies at Elevated Temperatures: Design and Properties of a Cell Involving a Combination of Thorium Oxide-Yttrium Oxide and Zirconium Oxide-Calcium Oxide Electrolytes // J. Electrochem. Soc. 1969. V. 116, N 3. P. 331—334.
20. Lasker M. F., Rapp R. A. Mixed Conduction in ThO_2 and ThO_2—Y_2O_3 Solutions // Zs. Phys. Chem. N. F. 1966. Bd 49. Hf. 3/5. S. 198—221.
21. McClaine L. A., Coppel C. P. Electrical Conductivity Studies of Tetragonal Zirconia // J. Electrochem. Soc. 1966. V. 113, N 1. P. 80—85.
22. Вечер Д. В., Вечер А. А. Об оценке характера проводимости твердых кислородно-анионных электролитов, применяющихся в термодинамических исследованиях // Вест. АН БССР. Сер. хим. наук. 1970. № 1. С. 113—115.
23. Вечер А. А., Вечер Д. В. О переносе вещества сквозь твердый электролит гальванических элементов, применяющихся в термодинамических исследованиях // ДАН БССР. 1967. Т. 11, № 7. С. 610—612.
24. Вечер А. А., Савицкий А. А., Шишков Н. В. и др. Электронный параметр переноса в твердом электролите на основе диоксида тория // Неорган. мат-лы. 1980. Т. 16, № 9. С. 1572—1575.
25. Вечер А. А., Вечер Д. В. Термодинамические свойства окисных систем. II. Определение термодинамических свойств окислов методом ЭДС в случае смешанной проводимости твердого электролита // ЖФХ. 1967. Т. 41, № 6. С. 1288—93.
26. Грановская Ж. В., Васильева И. А. Термодинамические свойства и ионные числа переноса твердых растворов $Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{0,15-x}$ при повышенных температурах // ЖФХ. 1983. Т. 57, № 4. С. 891—894.
27. Александров В. И., Белянина Р. Г., Блохин В. А. и др. Характер проводимости финанитов в области 300—500 °С // Неорган. мат-лы. 1979. Т. 15, № 9. С. 1619—1623.
28. Komatsu S., Yonehara M., Kozuka Z. On the Ion Transport Number of $ZrO_2{\cdot}CaO$ Solid Electrolytes // J. Japan Inst. Metal. 1972. V. 36, N 7. P. 674—679.
29. Hirota K. Mixed Conduction in Stabilized Zirconia at a Low Oxygen Partial Pressure // Bull. Chem. Soc. Japan. 1969. V. 42, N 7. P. 1892—1897.
30. Janke D., Fischer W. A. Thermochemische Kennwerte für die Reaktion $2Cr+3/2O_2 \rightleftharpoons Cr_2O_3$, $Mo+O_2 \rightleftharpoons MoO_2$ sowie $1/2O_2 \rightleftharpoons [O]$ in Eisenschmelzen // Arch. Eisenhuttenwes. 1975. Bd 46. S. 755—758.
31. Gozzi D., Cignini P. L., Stampa E. Conductivity of Commercial Zirconia Electrolytes II n-Type Conductivity of 15 m/o CSZ and 7,5 m/o MSZ at Oxygen Pressures of Ni(S)—NiO(S) Mixture // Electrochem. Acta. 1981. V. 28, N 4. P. 417—420.
32. Gozzi D., Cignini P. L., Stampa E. Conductivity of Commercial Zirconia Electrolytes I. Ionic and n-Type Conductivities of 15 m/o CSZ at Oxygen Pressures of $Cr(S)$—$Cr_2O_3(S)$ Mixture // Ibid. 1983. V. 28, N 4. P. 409—416.
33. Береснев С. М. Дырочная проводимость электролита $0,9ZrO_2+$ $+0,1Y_2O_3$ и его межфазные сопротивления с блокирующим платиновым электродом и атмосферой воздуха // Электрохимия. 1990. Т. 26, № 11. С. 1434—1442.

34. Hartung R. Bestimmung der Elektronenteilleitfähigkeit des Festelektrolyten $Zr_{0,82}Y_{0,1}Mg_{0,08}O_{1,87}$ nach der Hebb-Wagnerschen Polarisationsmethode // Zs. Phys. Chem. L. 1973. Bd 254, Hf. 5/6. S. 393—410.
35. Караваев Ю. Н., Неуймин А. Д. Модифицированный вариант поляризационного метода при исследовании проводимости твердого электролита на основе ZrO_2 // Тез. докл. 4-й Урал. конф. «Высокотемпературная физическая химия и электрохимия». Свердловск, 1985. Ч. 2. С. 146.
36. Burke L. D., Rickert H., Steiner R. Elektrochemische Untersuchungen zur Teilleitfähigkeit Beweglichkeit und Konzentration der Elektronen und Defektelektronen in dotierten Zirkondioxid und Thoriumdioxid // Zs. Phys. Chem. N. F. 1971. Bd 74. S. 146—147.
37. Weppner W. Kinetic Studies of Mixed Conducting Solids // Therd Inter. Meet. on Solid Electrolytes — Solid State Ionics and Galvanic Cells. Extend. Abstr. 1980. Sept. 15—19. P. 4—6.
38. Brook R. J., Pelzmann W. L., Kröger F. A. Platinum Electrodes and Calcia — Stabilized Zirconia. The Relation between Electrode Structure // J. Electrochem. Soc. 1971. V. 118, N 2. P. 185—192.
39. Weppner W. Electrochemical Transient Investigations of the Diffusion and Concentration of Electrons in Yttria Stafilized Zirconia — Solid Electrolytes // Zs. Naturforsch. 1976. Bd 31a, Hf. 11. S. 1336—1343.
40. Weppner W. Voltage Relaxation Measurements of the Electron and Hole Mobilities in Yttria — Doped Zirconia // Electrochem. Acta. 1977. V. 22. P. 721—727.
41. Raleigh D. O. On the Use of Polarization Cells to Measure Electron Drift Mobilities in Ionic Solids // Zs. Phys. Chem. N. F. 1969. Bd 63. Hf. 5/6. S. 319—322.
42. А. с. 1138711 (СССР). Способ определения газопроницаемости материалов / В. А. Аржанников, А. А. Аржанников, А. Д. Неуймин, С. Ф. Пальгуев, Заявл. 22.08.83. Опубл. в Б. И. 07. 02. 85. Бюл. № 5. МКИ 01 № 15/08.
43. Аржанников В. А., Аржанников А. А., Неуймин А. Д. Электрохимический метод исследования кислородопроницаемости // Тез. докл. 2-го Всесоюз. симп. «Твердые электролиты и их аналитическое применение». Свердловск, 1985. С. 88—89.
44. Giddings R. A., Gardon R. S. Solid-State Coulometric Titration Critical Analysis and Application to Wüstite // J. Electrochem. Soc. 1974. V. 121, N 6. P. 793—800.
45. Petrov A. N., Cherepanov V. A., Kononchuk O. F., Gavrilova L. Ya. Oxygen Nonstoichimetry of $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($0 \leqslant x \leqslant 0,6$) // J. Sol. State Chem. 1990. V. 87, N 1. P. 69—76.
46. Vest R. W., Tallan N. M. High-Temperature Transference Number Determinations by Polarization Measurements // J. Appl. Phys. 1965. V. 36, N 2. P. 543—547.
47. Joshi A. V., Wagner J. B. Concerning Polarization Measurements on Mixed Conductors // J. Phys. Chem. Sol. 1972. V. 33, N 1. P. 205—210.
48. Guillou M., Lecante A. Methodes electrochimiques demesure des proprietes des electrolytes solides a base de zircone // Bull. Dir. etudes et rech. 1969 B, N 3. P. 13—28.
49. Danforth W. E., Bodine J. H. Polarization in Thorium Oxide Crystals // J. Franklin. Inst. 1955. V. 260, N 6. P. 467—483.
50. Mills J. J. Non-Stoichiometric Defects in Sapphire // J. Phys. Chem. Sol. 1970. V. 31, N 11. P. 2577—2579.
51. Takahashi T., Ito K., Iwahara H. The efficiency of Solid-Electrolyte Fuel Cells // Electrochem. Acta. 1967. V. 12, N 1. P. 21—30.
52. Горелов В. П. Определение чисел переноса в ионных проводниках методом ЭДС с активной нагрузкой // Электрохимия. 1988. Т. 24, № 10. С. 1380—1381.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение 3

Глава 1. МЕХАНИЗМ КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ ТВЕРДЫХ ОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПРОВОДНИКОВ 5

1.1. Теория переноса неметалла в твердых телах 5
1.2. Дефекты, обусловливающие перенос кислорода через оксиды 6
1.2.1. Дефектность оксидов типа MeO_2($Me = Zr$, Hf, Th, Ce) 7
1.2.2. Дефектность допированных оксидов MeO_2 9
1.3. Кислородопроницаемость оксидов под действием химического потенциала кислорода 12
1.3.1. Температурная зависимость кислородопроницаемости оксидов 18
1.3.2 Зависимость кислородопроницаемости оксидов от давления кислорода в газовой фазе . . 18
1.4. Перенос электронов и электронных дырок в твердых электролитах под действием электрического поля 20
1.4.1. Стационарные условия 20
1.4.2. Нестационарные условия 24
Список литературы. 27

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ 31

2.1. Газопроницаемость мембран, обусловленная наличием пористости 31
2.2. Определение потока кислорода, проникшего через мембрану, с применением несущего газа 32
2.2.1. Определение потока кислорода по величине окислившегося металла в несущем газе . . . 32
2.2.2. Определение кислородопроницаемости мембраны с потенциометрической ячейкой в несущем газе 33
2.2.3. Использование в качестве несущего газа газовой смеси H_2+H_2O 34
2.2.4. Определение кислородопроницаемости оксидов с кислородным насосом в несущем газе . . 37
2.2.5. Определение отклонения от стехиометрии оксидов с помощью несущего газа 38
2.3. Радиохимический метод определения газопроницаемости твердых тел 38
2.4. Определение кислородопроницаемости оксидов с применением масспектрометра 39
2.5. Определение проницаемости с применением калиброванного объема 40
2.5.1. Определение проницаемости и коэффициентов диффузии по увеличению давления в калиброванном объеме, присоединенном к выходной стороне мембраны 40
2.5.2. Определение коэффициента диффузии кислорода по изменению давления в калиброванном объеме во времени 42
2.5.3. Определение газопроницаемости по уменьшению давления в калиброванном объеме, присоединенном к входной стороне мембраны . . 43
2.5.4. Измерение потока и коэффициента диффузии кислорода через мембрану с помощью калиброванного объема и потенциометрической ячейки . . 46
2.6. Применение точечных электродов для более точного определения зависимости кислородопроницаемости твердых оксидных электролитов 48
Список литературы 50

Глава 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ТВЕРДЫХ ОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И КОНСТАНТ ИХ КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ 52

3.1. Определение постоянной кислородопроницаемости из параметра $P_\ominus$ 52
3.1.1. Экспериментальное определение параметра $P_\ominus$ 53
3.1.2. Определение параметра $P_\ominus$ из термодинамических данных по оксидам 55
3.1.3. Определение параметра $P_\ominus$ методом кулонометрического титрования 56
3.1.4. Вычисление параметра $P_\ominus$ из данных по электронной проводимости чистых оксидов . . 58
3.1.5. Определение параметров $P_\ominus$, $P_\oplus$ и $\Pi_\ominus$, $\Pi_\oplus$ оксидов из зависимостей ЭДС ячейки P'_{O_2} |т. э.| P''_{O_2} от P'_{O_2} и P''_{O_2} 59
3.1.6. Определение параметра $P_\ominus$ электролита из зависимости ЭДС двух разнотипных ячеек . . 61
3.2. Определение электронной проводимости и постоянных кислородопроницаемости кислородпроводящих твердых электролитов методом блокирующего электрода 62
3.2.1. Вычисление электронной проводимости при использовании катода в качестве блокирующего электрода 69
3.2.2. Определение коэффициента диффузии (подвижности) электронных дырок и электронов в твердых оксидных электролитах при использовании блокирующего электрода 70
3.3. Определение кислородопроницаемости и нестехиометрии оксидов по величине пропущенного через электрохимическую ячейку тока 73
3.4. Определение кислородопроницаемости оксидов из зависимости их суммарной проводимости от активности кислорода в газовой фазе 78
3.5. Метод Веста и Таллана для определения электронной проводимости и чисел переноса электронов в смешанных кислородно-ионных и электронных проводниках 80
3.6. Определение констант кислородопроницаемости из скоростей окисления металлов 83
3.7. Определение кислородопроницаемости твердых электролитов по измеренной величине электронного тока через ячейку 84
Список литературы 87

Научное издание

Виктор Карлович Гильдерман
Сергей Федорович Пальгуев

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ ОКСИДОВ
Механизм и методы определения

Редактор **Л. А. Урядова**
Художник **В. А. Шатунов**
Технический редактор **Е. М. Бородулина**
Корректоры **Г. Н. Старкова, Н. В. Каткова**

ЛР № 020293 от 27.11.91

Сдано в набор 01.11.94. Подписано в печать 07.02.95. Формат 60×90 1/16. Бумага типографская № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 6. Уч.-изд. л. 7. Усл. кр.-отт. 6,4. Тираж 1000. Заказ № 915.

Уральская издательская фирма «Наука».
620219, Екатеринбург, ГСП-169, Первомайская, 91.
Издательско-полиграфическое предприятие
«Уральский рабочий».
Екатеринбург, ул. Тургенева, 13.